



**Luís Renato Barroso  
Martins**

**Efeito de cinzas volantes nas fases de hidratação de  
argamassas-cola**





**Luís Renato Barroso  
Martins**

**Efeito de cinzas volantes nas fases de hidratação de  
argamassas-cola**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação do Licenciado Luís Miguel Cardoso da Silva, Diretor de I&D Internacional da empresa Saint-Gobain Weber.



## **o júri**

presidente

**Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco**  
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

**Prof.<sup>a</sup> Doutora Inês dos Santos Flores Barbosa Colen**  
Professora Associada da Universidade de Lisboa – Instituto Superior Técnico

**Prof.<sup>a</sup> Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons**  
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Agradeço à Professora Doutora Ana Barros, disponibilidade, orientação e ensinamentos transmitidos durante a elaboração desta dissertação.

Ao Luís Silva pela orientação, disponibilidade e apoio prestados e pela transmissão de conhecimentos ao longo de toda a dissertação.

À empresa Saint-Gobain Weber pela hospitalidade desde o primeiro dia e pela oportunidade de realizar a minha dissertação de mestrado. Quero agradecer em particular aos meus colegas de dia-a-dia por toda a ajuda e apoio prestados durante o tempo de estágio: Pedro Sequeira, D<sup>a</sup> Gloria, Vera Fernandes, Eduardo Costa, Marie Blier, Pedro Ferreira, António Sousa, Sara Lacerda, Cândido Vieira e Rui Reis.

Ao Dr. Rui Novais pela disponibilização dos resultados referentes ao FRX.

Quero agradecer à minha namorada por toda a ajuda e motivação prestada tanto na realização desta dissertação, como nos restantes anos de curso.

Por fim, quero agradecer aos meus pais por todo o incentivo e apoio prestado ao longo destes anos.





**palavras-chave**

cimento Portland, cinzas volantes, argamassa-cola, tensão de aderência, análise ambiental, análise económica

**resumo**

A emissão de gases com efeito de estufa é um dos grandes problemas provenientes da produção de cimento Portland. Para tal, a utilização de cinzas volantes como substituto parcial do cimento Portland em argamassas tem sido alvo de estudo devido às vantagens a nível ambiental e das suas capacidades pozolânicas que permitem manter as propriedades mecânicas, através da formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H).

Neste estudo foram utilizadas duas cinzas: cinzas provenientes de uma central termoelétrica de biomassa (CTB), representando potencial futuro de disponibilidade e cinzas provenientes de centrais termelétricas que funcionam a carvão mineral (CV), que representam uma realidade em declínio. Em ambas as cinzas, a soma do teor em alumina, sílica e cal é superior a 70 %, sendo que as cinzas CTB calcárias, têm uma percentagem de cal superior a 10 %, e as cinzas CV siliciosas, uma percentagem de cal inferior a 10 %.

Foram preparadas diversas formulações de cimentos-cola em que se substituiu o cimento Portland por proporções mássicas iguais de cimento/cinza. Estas substituições têm a finalidade de compreender a influência das cinzas volantes para diferentes quantidades de ligante.

O desempenho dos produtos obtidos foi avaliado por medições de resistência à tração perpendicular e respetivos tempos de presa. Os melhores resultados foram obtidos para as amostras contendo as cinzas CTB, tendo a formulação constituída por 17,5 % de cinza CTB e 17,5 % de cimento apresentado valores mais promissores, comparativamente às formulações sem cinza.

A nível ambiental e económico, a incorporação de cinza é benéfica, uma vez que diminui o preço das formulações e das emissões de dióxido de carbono equivalente, comparando com os padrões constituídos apenas por cimento Portland.

Complementarmente foi também analisado o efeito da substituição de escórias de alto-forno por cinzas volantes. Os resultados obtidos com este estudo revelaram que a utilização deste material não é promissora.



**keywords**

Portland cement, fly ash, adhesive mortar, adhesion strength, environmental analysis, economic analysis

**abstract**

The emission of greenhouse gases is one of the major problems arising from the production of Portland cement. To this end, the use of fly ash as a partial substitute for Portland cement in mortars has been studied due to the environmental advantages and its pozzolanic capabilities that allow to keep the mechanical properties, through the formation of hydrated calcium silicate (C-S-H) .

In this study, two ashes were used: ash from a biomass thermoelectric plant (CTB), representing future potential regarding availability and ash from thermal coal-fired power plants (CV), which represents a declining reality. For both ashes, the sum of the content of alumina, silica and lime is higher than 70%, with the limestone CTB ash having a percentage of lime higher than 10%, and the siliceous CV ash, a percentage of lime less than 10%.

Several cementitious adhesive formulations were prepared in which Portland cement was replaced by equal mass proportions of cement/ash in order to understand the influence of fly ash for different amounts of binder.

The performance of the obtained products was evaluated by measurements of perpendicular tensile strength and respective setting times. The best results were obtained for samples containing CTB ash, with the formulation consisting of 17.5% CTB ash and 17.5% cement showing more promising values, compared to formulations without ash.

From an environmental and economic level, the incorporation of ash is beneficial, because it reduces the price of formulations and the equivalent carbon dioxide emissions, when compared to the standards which were prepared using only Portland cement as ligand.

Additionally, the effect of replacing blast furnace slag by fly ash was also analyzed. The results obtained with this study revealed that the use of this material is not promising.



# Índice

1.	Enquadramento e Objetivos.....	1
1.1.	Saint-Gobain Weber.....	1
1.2.	Enquadramento.....	1
1.3.	Objetivos Propostos.....	2
2.	Introdução.....	3
2.1.	Argamassa.....	3
2.2.	Argamassa-cola.....	3
2.3.	Constituintes de uma argamassa-cola.....	4
2.3.1.	Agregados.....	4
2.3.2.	Água do amassado.....	4
2.3.3.	Adjuvantes e Aditivos.....	4
2.3.4.	Ligantes.....	5
2.3.4.1.	Cimento.....	6
2.3.4.2.	Cimentos Compostos.....	11
2.4.	Cinzas de Biomassa.....	12
2.5.	Cinzas Volantes e Cinzas de Fundo.....	13
2.6.	Reatividade das cinzas.....	15
2.7.	Hidratação das cinzas volantes.....	16
3.	Procedimento Experimental.....	17
3.1.	Granulometria.....	17
3.2.	Preparação de uma formulação.....	17
3.3.	Caracterização de argamassas-cola.....	17
3.3.1.	Caracterização do produto em pasta.....	17
3.3.1.1.	Preparação do amassado.....	17
3.3.1.2.	Tempo de presa.....	18
3.3.2.	Caracterização do produto endurecido.....	18
3.3.2.1.	Determinação da resistência à tração perpendicular.....	18
3.4.	Fluorescência de Raios X.....	20
4.	Análise e Discussão de Resultados.....	21

4.1.	Análise de cinzas .....	21
4.1.1.	Cinza CTB.....	21
4.1.2.	Cinza CV.....	23
4.2.	Variação dos níveis de cimento .....	25
4.2.1.	Sustentabilidade Ambiental .....	34
4.2.2.	Análise Económica.....	36
4.3.	Estudo com base em formulações de escórias de alto-forno.....	38
5.	Conclusões.....	43
5.1.	Conclusões Gerais .....	43
5.2.	Trabalhos Futuros .....	44
6.	Referências .....	45
	ANEXO A – Estudos preliminares para diminuição do tempo de presa.....	49
	ANEXO B – Formulações utilizadas no estudo das variações de nível de cimento.....	51
	ANEXO C –Resistências à Tração Perpendicular das Argamassas-cola .....	53

## Índice de Figuras

Figura 1 - Caracterização dos ligantes consoante a sua afinidade com a água [3].....	5
Figura 2 - Diagrama de fases ternário do sistema sílica, alumina e cal e representação das regiões específicas. Adaptado de [3] .....	6
Figura 3 - Representação esquemática da libertação de energia e dos diferentes períodos em função do tempo de hidratação de um cimento Portland. Adaptado de [11] .....	8
Figura 4 – Etapas de hidratação de uma partícula de cimento polimenerálica[13].....	9
Figura 5 – Esquema de geração de cinzas através de um leito fluidizado borbulhante, incluindo as suas operações e valorizações futuras. Adaptado de [18] .....	14
Figura 6 - Diferentes tipos de rutura: 1 - acessório de tração, 2 - ladrilho, 3 - argamassa-cola, 4 - suporte [6] .....	20
Figura 7 – Amostra de cinzas CTB.....	21
Figura 8 - Granulometria das cinzas CTB: lote inicial (à esquerda), lote de 16/12/2018 (à direita), sendo as barras verticais correspondentes à percentagem em cada peneiro e a linha à função cumulativa da mesma.....	22
Figura 9 – Amostra das cinzas CV .....	23
Figura 10 - Granulometria das cinzas CV, sendo as barras verticais correspondentes à percentagem em cada peneiro e a linha à função cumulativa da mesma. ....	24
Figura 11 – Aderência aos 7 dias de cura.....	28
Figura 12 - Aderência aos 14 dias de cura .....	29
Figura 13 – Aderência aos 14 dias + 14 dias ao calor .....	30
Figura 14 - Aderência aos 7 dias + 21 dias em imersão .....	31
Figura 15 - Variação das aderências em relação ao padrão para as aderências aos 7 dias ..	32
Figura 16 - Variação das aderências em relação ao padrão para as aderências aos 14 dias	32
Figura 17 - Variação das aderências em relação ao padrão para as aderências aos 7 dias + 21 dias em água .....	33
Figura 18 - Variação das aderências em relação ao padrão para as aderências aos 14 dias + 14 dias ao calor .....	33
Figura 19 - Calorimetria realizada às cinzas CTB.....	39
Figura 20 - Valores de aderência no estudo com escórias de alto-forno .....	41

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Divisão dos tipos de argamassa-cola, consoante a sua composição química[6] ..	3
Tabela 2 -Simbologia dos óxidos de acordo com a notação utilizada na química dos cimentos[3] .....	7
Tabela 3 – Abreviatura dos principais compostos do cimento utilizando a notação da química do cimento[3] .....	7
Tabela 4 – Designação, notação e composição dos principais tipos de cimento de acordo com a norma EN 197-1:2000[3] .....	11
Tabela 5 – Composição química típica de cinzas siliciosas e calcárias[3] .....	14
Tabela 6 - Tempos e condições de cura para argamassas-cola[6].....	19
Tabela 7 - Composição química das cinzas CTB, obtidos através de FRX .....	22
Tabela 8 - Composição química das cinzas CV[31] .....	25
Tabela 9 - Formulações padrão para estudo da influência da variação da quantidade de cimento .....	26
Tabela 10 - Água do amassado e tempos de presa para o estudo das variaçõesda quantidade de cimento .....	26
Tabela 11 – Emissão de CO <sub>2</sub> , resultante da produção das matérias-primas .....	35
Tabela 12 – Custo das matérias-primas .....	37
Tabela 13 – Custo das formulações estudadas .....	37
Tabela 14 – Formulações utilizadas no estudo das argamassas com base em escória de alto-forno, em percentagem mássica .....	40
Tabela 15 - Água do amassado e tempos de presa das formulações das versões com base em escória de alto-forno .....	40



## Nomenclatura

Símbolo	Designação	Unidades
$A_p$	Área Superficial	$\text{mm}^2$
$F_d$	Força exercida pelo dinamómetro	N
FRX	Fluorescência de Raio X	
GWP	Potencial de Aquecimento Global	$\text{kg CO}_{2\text{Eq}} / \text{kg}$
OPC	Cimento Portland	
RPM	Rotações por minuto	
$\sigma$	Resistência à Tração Perpendicular	MPa

## Nomenclatura para óxidos

Símbolo	Óxido	Denominação
A	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de alumínio
C	$\text{CaO}$	Óxido de cálcio
F	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de ferro
H	$\text{H}_2\text{O}$	Água
K	$\text{K}_2\text{O}$	Óxido de potássio
M	$\text{MgO}$	Óxido de magnésio
N	$\text{Na}_2\text{O}$	Óxido de sódio
S	$\text{SiO}_2$	Dióxido de silício
$\bar{C}$	$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
$\bar{S}$	$\text{SO}_3$	Óxido sulfúrico

### Nomenclatura para os principais componentes do cimento

Abreviatura	Composição	Composto
C <sub>3</sub> S	3CaO·SiO <sub>2</sub>	Silicato tricálcico
C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO <sub>2</sub>	Silicato bicálcico
C <sub>3</sub> A	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminato tricálcico
C <sub>4</sub> AF	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminoferrato tetracálcico
CH	Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio
C $\bar{S}$	CaSO <sub>4</sub>	Sulfato de cálcio
C $\bar{S}$ H <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Gesso
C-S-H	xCaO·SiO <sub>2</sub> ·yH <sub>2</sub> O	Silicato de cálcio hidratado (comp. química variável)

# **1. Enquadramento e Objetivos**

## **1.1. Saint-Gobain Weber**

A Saint-Gobain Weber, sediada em França, pertence ao grupo internacional Saint-Gobain e existem em Portugal desde 1990, sendo o líder mundial no desenvolvimento de argamassas industriais para o mercado da construção e renovação, estando presente em mais de 60 países. Em Portugal existem dois centros, em Aveiro e Carregado. A Weber continua a apostar na inovação, de modo a garantir produtos com melhor qualidade sem nunca esquecer a importância da utilização de matérias-primas mais sustentáveis.[1]

## **1.2. Enquadramento**

Desde a 2ª metade do século XX, a produção de cimento tem crescido substancialmente, ao ponto de em 2015 terem sido produzidos aproximadamente 4,6 mil milhões de toneladas. Além disso, é estimado que esses valores continuem a subir. Para dar resposta a essas necessidades serão necessárias mais matérias primas, mais combustível e, consequentemente, aumentar as emissões de CO<sub>2</sub>. Em 2018, em Portugal, os valores para as emissões de CO<sub>2</sub>, provenientes da produção de cimento foram superiores a 2,5 milhões de toneladas, segundo dados da ZERO.[2]

Face ao apresentado, estão a ser investigadas alternativas ao cimento Portland, tais como a utilização de matérias primas mais sustentáveis, provenientes de outras indústrias, a substituição por combustíveis alternativos e a substituição parcial de cimento por outros subprodutos de origem industrial.

Foram feitos estudos que indicam que a substituição parcial cimento por cinzas volantes e por escórias de alto forno têm potenciais vantagens ambientais, pela redução das emissões de CO<sub>2</sub> e económicas, mesmo considerando necessário alguns tratamentos, os seus custos são inferiores e darão um valor acrescentado a essa matéria. A inclusão deste tipo de materiais favorece a formação de fases ligantes (C-S-H), porém depende de fatores associados aos materiais em questão tais como a reatividade, granulometria, razão água/ligante, composição das cinzas e a presença de outros constituintes e aditivos.

Por outro lado, a estratégia ambiental e energética dos países europeus implica o encerramento das centrais termoelétricas a curto prazo. Sendo estas centrais a fonte da maior

parte das cinzas volantes disponíveis atualmente, é necessário encontrar outras fontes destes recursos.

### **1.3. Objetivos Propostos**

Esta dissertação tem como objetivo estudar a substituição parcial de cimento por uma cinzas de biomassa com o intuito de diminuir os impactes ambientais, através de diferentes formulações. Nesta substituição, vai ser variada a quantidade de cimento das formulações padrão, de modo a compreender a influência das cinzas volantes, fazendo comparação com a cinza volante já utilizada na empresa. A necessidade de alterar a cinza advém da cinza utilizada ser uma cinza proveniente de centrais termoelétricas, centrais essas que tem o seu fim agendado nos próximos anos.

Adicionalmente, pretende-se estudar os impactos que essas mudanças terão a nível económico, através do custo das matérias primas, e a nível ambiental, através das emissões de dióxido de carbono equivalente.

Também vai ser testada a substituição de uma escória de alto-forno por cinzas de biomassa, tendo em conta formulações estudadas anteriormente, uma vez que a escória tem um impacto ambiental superior comparativamente às cinzas.

## 2. Introdução

### 2.1. Argamassa

Uma argamassa é uma mistura homogénea de um ou mais ligantes orgânicos ou inorgânicos, agregados, aditivos e/ou adjuvantes. Frequentemente, estes materiais são classificados segundo a sua função, por exemplo, fixação de cerâmicos, regularização de superfícies, proteção contra agentes climáticos, melhoria de isolamento térmico e acústico, reparação de betão, entre outros. [3], [4]

Apesar de existirem diferentes tipos de argamassas, todas têm que cumprir com a sua finalidade. Além disso, as argamassas têm de ser compatíveis com a sua aplicação, isto é, não serem sujeitas a atos que as possam colocar em causa, como por exemplo a baixa retenção de água, isto sem olvidar a capacidade que o material tem de ser durável. [5]

### 2.2. Argamassa-cola

Uma argamassa-cola tem como propósito unir dois ou mais materiais ou superfícies providenciando alguma resistência à união. Segundo a Norma Europeia EN 12004 é possível dividir as argamassas colas em três tipos distintos conforme a sua composição química:[6]

Tabela 1 - Divisão dos tipos de argamassa-cola, consoante a sua composição química[6]

C	Adesivos de base cimentícia ou cimentos-cola
D	Adesivos de dispersão aquosa
R	Adesivos de reação de resinas

Para o trabalho presente apenas se terá em conta as argamassas do tipo C. Na mesma norma é possível encontrar todas as designações e características necessárias que um cimento cola deve ter, bem como as condições de ensaio dos mesmos.

## **2.3. Constituintes de uma argamassa-cola**

### **2.3.1. Agregados**

Por definição os agregados são partículas minerais com forma granular, que podem ser utilizados sozinhos ou dispersos em fluidos. Eles diferem entre si pela distribuição do tamanho das partículas e a fricção entre elas. Os agregados, por norma, não entram nas reações de hidratação. [3]

Os agregados podem ser provenientes de origens naturais, sendo maioritariamente areias, e que representam entre 50 % a 90 %, em massa, da composição, sendo este o constituinte mais representativo. Atualmente são utilizados diversos subprodutos industriais como alternativas mais sustentáveis. [3], [7]

No caso das argamassas-cola, são utilizados geralmente agregados de sílica ou carbonato de cálcio como agregado.[7]

### **2.3.2. Água do amassado**

A água do amassado é um componente dos cimentos-cola que não pode ser desprezado, devido à importância do estado no produto em pasta. É essa água que permite as reações de hidratação do cimento, resultando a ligação entre as partículas de cimento com os agregados. A água em excesso reduz as qualidades de presa da argamassa, mas se for inferior não permitirá obter uma boa trabalhabilidade.[3], [8]

Além disso, é necessário que a água seja potável e esteja livre de impurezas, uma vez que as impurezas podem intervir com o agregar do cimento. Por outro lado, se a água também tiver cloretos pode acontecer corrosão.[3]

### **2.3.3. Adjuvantes e Aditivos**

Os adjuvantes são produtos que são adicionados em pequenas quantidades (inferiores a 5% da massa do ligante) e têm como finalidade alterar as propriedades do produto em pasta ou no estado endurecido. Os adjuvantes podem ter várias finalidades tais como promover a aderência, a hidrofobicidade ou funcionar como plasticizantes, entre outros. [3], [7], [9]

Os aditivos são utilizados com a finalidade de melhorar algumas propriedades ou de atingir alguma propriedade em específico. Eles podem dividir-se em dois tipos distintos: os aditivos inertes (tipo I) ou aditivos pozolânicos ou com características hidráulicas latentes (tipo II). Os aditivos podem ser pigmentos, fibras, ou até mesmo pozolanas naturais ou artificiais. [3]

No caso das argamassas-cola é muito comum a utilização de adjuvantes como por exemplo as celuloses para aumentar a retenção de água e para aumentar a resistência ao deslizamento das peças a colar. Além disso, os aceleradores de presa, que são outro tipo de adjuvantes regularmente usados, também são utilizados, para diminuir o tempo de presa necessário.[7]

### 2.3.4. Ligantes

Os ligantes designam-se por substâncias que têm a capacidade de endurecer e ligam-se a outros materiais, conferindo coesão e resistência ao sistema.[3]

Os ligantes podem-se dividir em dois grandes grupos conforme a sua afinidade com a água, sendo eles hidrofílicos ou hidrofóbicos, conforme é possível observar na Figura 1.

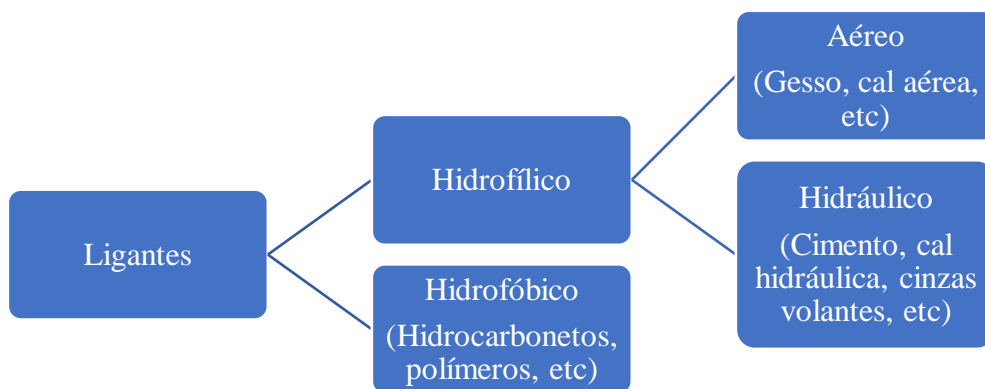


Figura 1 - Caracterização dos ligantes consoante a sua afinidade com a água [3]

Os ligantes hidráulicos são substâncias que reagem quimicamente com a água, convertendo o sistema água-ligante com consistência plástica numa matriz sólida que tem a capacidade de se aglomerar a outros materiais. O processo de endurecimento ocorre de forma espontânea à temperatura ambiente, mas também dentro de água e em contacto com superfícies húmidas.[3]

Os ligantes hidráulicos são majoritariamente constituídos por sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e cal ( $\text{CaO}$ ), sendo que a composição específica de cada ligante determina a sua reatividade com a água, além das suas capacidades ligantes. Na Figura 2 encontra-se esquematicamente representado o diagrama de fases ternário do sistema.[3]

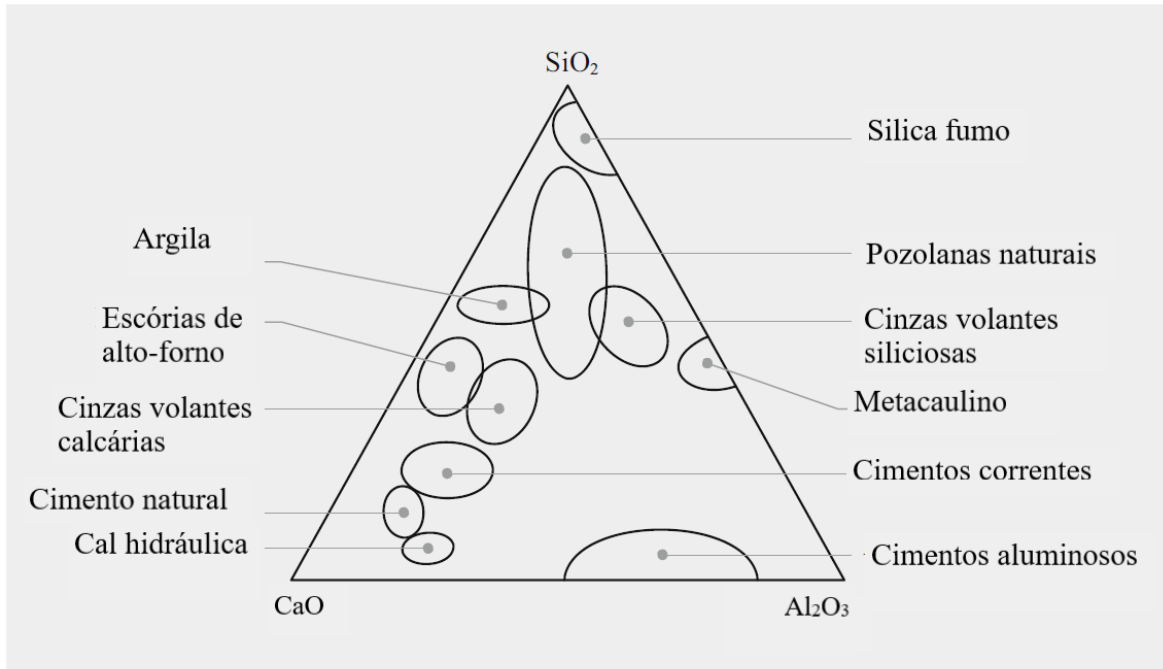


Figura 2 - Diagrama de fases ternário do sistema sílica, alumina e cal e representação das regiões específicas. Adaptado de [3]

### 2.3.4.1. Cimento

O cimento é um produto produzido em quase todos os países e tem uma larga variedade de utilizações, sendo que o cimento Portland é o ligante mineral mais utilizado para a produção de argamassas. O cimento é produzido utilizando majoritariamente argila e calcário, rigorosamente proporcionados, que são aquecidos até aos  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  para formar o “clínquer”, designação dada ao produto que é constituído por silicatos e aluminatos de cálcio. Este produto é finamente moído com o gesso para formar o cimento Portland. O gesso é adicionado com a finalidade de regulador de presa, atrasando a sua hidratação, impedindo os fenómenos de presa instantânea e aumentando a resistência à compressão, especialmente a curto prazo, acelerando a hidratação dos silicatos de cálcio.[3], [10]

Os materiais à base de cimento têm uma organização microestrutural complexa, apresentando uma grande variabilidade na sua composição química e mineralógica. Tendo



isso em conta, é utilizada uma notação simplificada na descrição dos seus componentes, sendo ela:

- Os elementos químicos são expressos em função dos seus óxidos;
- Os óxidos são representados pela primeira letra da sua fórmula química, como é apresentado na Tabela 2;
- A proporção de que os óxidos se encontram no composto é representado em índice Tabela 3.

Não obstante, é importante realçar que esta notação não significa que os átomos tenham ligações diferentes entre si, isto é, não tem significado químico.

Tabela 2 - Simbologia dos óxidos de acordo com a notação utilizada na química dos cimentos[3]

<b>Símbolo</b>	<b>Óxido</b>	<b>Denominação</b>
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
C	CaO	Óxido de cálcio
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro
H	H <sub>2</sub> O	Água
K	K <sub>2</sub> O	Óxido de potássio
M	MgO	Óxido de magnésio
N	Na <sub>2</sub> O	Óxido de sódio
S	SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
$\bar{C}$	CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
$\bar{S}$	SO <sub>3</sub>	Óxido sulfúrico

Tabela 3 – Abreviatura dos principais compostos do cimento utilizando a notação da química do cimento[3]

<b>Abreviatura</b>	<b>Composição</b>	<b>Composto</b>
C <sub>3</sub> S	3CaO·SiO <sub>2</sub>	Silicato tricálcico
C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO <sub>2</sub>	Silicato bicálcico
C <sub>3</sub> A	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminato tricálcico
C <sub>4</sub> AF	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminoferrato tetracálcico
CH	Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio
$\bar{C}\bar{S}$	CaSO <sub>4</sub>	Sulfato de cálcio
$\bar{C}\bar{S}\bar{H}_2$	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Gesso

C-S-H	$x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$	Silicato de cálcio hidratado (comp. química variável)
-------	---	--

O cimento Portland é constituído principalmente, na fase de clínquer, por 30 a 70 % de silicato tricálcico ( $\text{C}_3\text{S}$ ), 10 a 30 % de silicato bicálcico ( $\text{C}_2\text{S}$ ), 5 a 10 % de aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) e 5 a 15 % de aluminoferrato tetracálcico ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), sendo estes valores referentes a frações mássicas. Além disso, tem de ser constituído por, pelo menos, dois terços, em massa, de silicatos de cálcio ( $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$ ), o rácio mássico C/S não pode ser superior a 2 e o óxido de magnésio (M) não pode ser superior a 5%, em massa. O gesso é adicionado numa percentagem entre 3 a 8 % para se obter o produto final.[3], [10]

Ao misturar as partículas de cimento com água, ocorrem reações de hidratação a velocidades diferentes e influenciando umas às outras, levando a uma alteração química, física e mecânica do sistema. [3], [10]

As reações de hidratação dos seguintes constituintes do cimento  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  e  $\text{CS}$  são exotérmicas, sendo por isso possível representar esquematicamente o calor libertado em função do tempo de hidratação. Na Figura 3 encontra-se representado um esquema exemplo, sendo que ele está dividido em cinco períodos sendo que cada um deles está associada a uma fase da hidratação. Na Figura 4 encontra-se representada uma partícula de cimento poliminerálica ao longo das diferentes fases de hidratação.

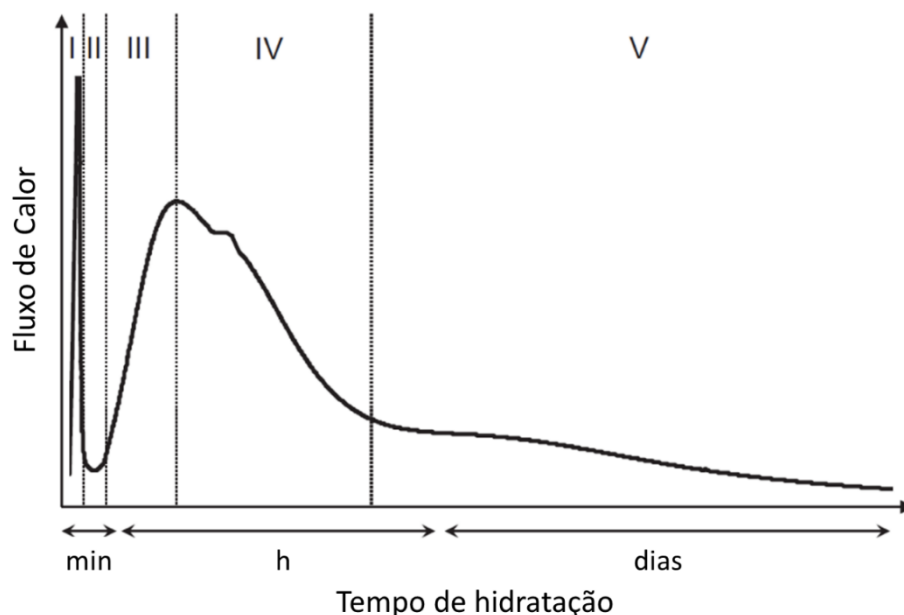


Figura 3 - Representação esquemática da libertação de energia e dos diferentes períodos em função do tempo de hidratação de um cimento Portland. Adaptado de [11]

A pré-indução (I) acontece nos primeiros minutos, após ocorrer a mistura do cimento com a água, onde ocorrem reações rápidas num curto período. Durante este período, o aluminato tricálcico e aluminoferrato tetracálcico reagem com a água e com o sulfato de cálcio levando à formação de um gel amorfo, rico em alumina, em volta das partículas. Também é possível detetar partículas de etringite, sendo esta reação responsável pela libertação de energia inicial. [10]–[12]

No período de indução (ou dormente) (II) ocorrem reações numa escala mais pequena, o que faz com que a energia libertada seja praticamente desprezível. Este período representa o fim da dissolução e o início do crescimento do silicato de cálcio hidratado.[10]–[12]

Posteriormente, no período de aceleração (ou pós-indução) (III) acontece uma nova aceleração das reações de hidratação e da libertação de calor, atingindo um máximo, geralmente, antes das 12 horas. Esse comportamento provém da hidratação dos silicatos de cálcio, formando um gel em volta das partículas de cimento, designado por “C-S-H exterior”. Estas reações levam a que o material comece a obter plasticidade na pasta tornando-a num material rígido não deformável, num processo denominado de presa. Nesta altura cerca de 30% do cimento encontra-se hidratado. [10]–[12]

No período de pós-aceleração (IV), ocorre um decréscimo gradual das reações de hidratação que está associado a um decréscimo da energia libertada. O silicato de cálcio hidratado começa a depositar-se dentro da camada de hidratação, criada anteriormente, formando o “C-S-H interior”. Aproximadamente após 18 horas, inicia-se uma hidratação secundária dos aluminatos, formando cristais de etringite de maior dimensão, podendo esse processo estar associado a uma quantidade significativa de calor que é libertado.[10]–[12]

Por fim, o período de limitação difusional (V), ocorre num período entre 1 a 3 dias. Neste período, a hidratação dos compostos prossegue a uma velocidade mais lenta, típica das reações no estado sólido. Continua a decorrer a formação de “C-S-H interior” e forma-se uma nova fase de aluminato, o monosulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm).[10]–[12]

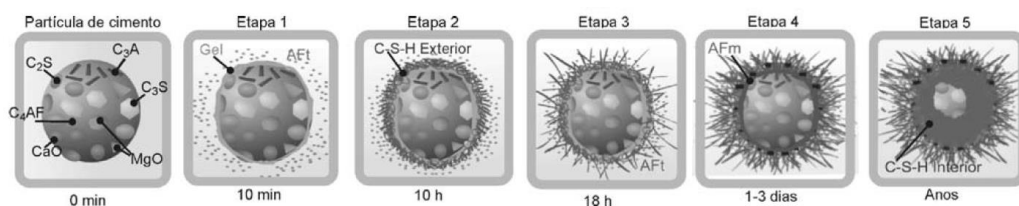


Figura 4 – Etapas de hidratação de uma partícula de cimento polimérica[13]

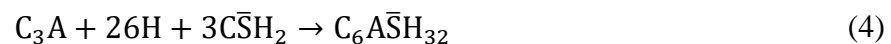
Para a formação de bissilicato tricálcico hidratado,  $C_3S_2H_3$ , comumente designado por silicato de cálcio hidratado, C-S-H, o  $C_3S$  e o  $C_2S$  reagem com a água. O C-S-H constitui entre 50 a 60% da fase sólida do cimento Portland endurecido, sendo também a fase responsável pela elevada resistência mecânica que este material desenvolve. Também ocorre a liberação de hidróxido de cálcio, designado por portlantite. As equações 1 e 2 traduzem as reações químicas descritas anteriormente.[10]–[12]



Por sua vez, quando o  $C_3A$  entra em contacto com água, tende a reagir rapidamente formando  $C_3AH_6$ , levando a que aconteça uma presa rápida, mas com baixas resistências mecânicas e que pode, posteriormente, levar a uma maior dificuldade na hidratação de outros componentes do cimento. Essa reação está descrita na equação 3.[10]



A reação anterior pode ser retardada na presença de gesso, levando à formação de etringite, AFt, que funciona como barreira protetora para que continue a hidratação do aluminato tricálcico e de outros componentes. Essa reação está descrita na equação 4.[10]



Depois do gesso ser totalmente consumido, a etringite reage com o  $C_3A$  formando monosulfoaluminato, AFm, que é mais estável que a etringite, estando essa reação descrita na equação 5.[10]



### 2.3.4.2. Cimentos Compostos

Os cimentos compostos são ligantes hidráulicos em que materiais cimentícios ou minerais são substituídos parcialmente no clínquer no processo de produção ou são adicionados durante a produção de uma argamassa. Os cimentos são sempre feitos de clínquer e gesso, sendo que é possível adicionar outros constituintes tais como: escória de alto-forno, sílica de fumo, pozolanas, cinza volante, xisto cozido e mineral calcário.[3]

Podem-se dividir os cimentos em 5 tipos principais, apesar de existirem 27 produtos na família dos cimentos comuns. De acordo com a norma EN 197-1:2000, se os compostos existirem em pelo menos 5%, em massa, podem ser considerados como constituintes principais. Esses tipos de cimento encontram-se descritos na Tabela 4.[3]

Tabela 4 – Designação, notação e composição dos principais tipos de cimento de acordo com a norma EN 197-1:2000[3]

<b>Tipos Principais</b>	<b>Notação</b>	<b>%(w/w) clínquer</b>	<b>Outros componentes principais (%(w/w))</b>
Cimento Portland	CEM I	95-100	
Cimento Portland composto	CEM II	65-94	Até 35 % de uma adição
Cimento de alto- forno	CEM III	5-64	36-95 % de escória de alto-forno
Cimento Pozolânico	CEM IV	45-89	11-65 % de materiais pozolânicos (de uma mistura de vários)
Cimento Composto	CEM V	20-64	Mistura de 18-50% de escória de alto-forno e 18-50% de pozolânicos naturais e/ou cinzas volantes

Os cimentos compostos podem ser divididos por materiais cimentícios ou por calcários, consoante a composição química destas substituições.[10]

Os materiais cimentícios são componentes que participam nas reações de hidratação, formando silicato de cálcio hidratado (C-S-H) ou então aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H). Este tipo de materiais contribui para a densificação das estruturas e, consequentemente, para a melhoria das propriedades mecânicas e a sua durabilidade. Este tipo de materiais pode estar classificado como: [10]

- Pozolanas ou materiais pozolânicos, são compostos siliciosos ou aluminossilicatos que reagem na presença de água e hidróxido de cálcio para formar C-S-H ou C-A-S-H. Estes materiais podem ser de origem natural ou de origens industriais tais como as cinzas volantes e a sílica de fumo. [10]
- Ligantes hidráulicos latentes, são aluminossilicatos de cálcio que endurecem espontaneamente em reações lentas com água. Neste tipo de casos é necessário um ativador alcalino para que o seu endurecimento seja significativo. Um exemplo de um ligante hidráulico latente é a escória de alto-forno. [10]

Os cimentos compostos com calcário são chamados de “*fillers*” se forem de origem natural e têm como principais ações físicas completar a curva granulométrica dos agregados finos e preencher os poros dos materiais com base em cimento quando estes se encontram endurecidos. [10]

## 2.4. Cinzas de Biomassa

Os combustíveis fósseis têm um impacto ambiental negativo, principalmente devido à elevada emissão de CO<sub>2</sub>, emitido na sua queima, levando à procura de alternativas mais sustentáveis para a produção de energia. Em Portugal, em 2024, prevê-se que as centrais termoelétricas estejam totalmente inativas, o que conduzirá à procura de outras fontes de matérias-primas. No entanto, a sua utilização durante as décadas mais recentes tornou-se fator de relevância pela sua otimização económica e pelo seu contributo técnico em betões e argamassas, por exemplo, resistência melhorada em ambientes agressivos ricos em sulfatos. Por isso, a simples aceitação do seu fim já é opção e exige a procura de fontes alternativas. [14]–[17]

As cinzas de biomassa são um resíduo proveniente da queima de resíduos de biomassa, que são produzidos com o intuito de produção de vapor para utilizar como fonte energética. Em Portugal, na maior parte das unidades de queima de biomassa para produção de energia, é utilizado um combustor de leito fluidizado borbulhante. Neste combustor os resíduos de biomassa, maioritariamente *Eucalyptus globulus* e *Pinus pinaster* são queimados, através de um processo de combustão, no qual são geradas cinzas. A maior parte da cinza de biomassa é desperdiçada ou utilizada como fertilizante para fins agrícolas. São geradas, anualmente, perto de 500 milhões de toneladas de cinzas no planeta, sendo que a maior parte dela é eliminada sem cuidados. As características destas cinzas dependem das

características da biomassa, das condições dos solos de onde foi recolhida, das técnicas de combustão, das condições de operação durante a combustão e dos sistemas de limpeza.[15], [18]

## **2.5. Cinzas Volantes e Cinzas de Fundo**

As cinzas volantes são subprodutos industriais que são recolhidos nos sistemas de despoeiramento, após a combustão de carvão em centrais termoelétricas. As cinzas volantes pertencem a uma larga família de pós, cuja composição é baseada no sistema ternário CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, referido anteriormente, apesar das suas composições mineralógicas poderem variar conforme a fonte do qual é proveniente. Além disso, as cinzas volantes também tendem a conter algumas impurezas tais como CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, carvão ativado e, principalmente, dioxinas e metais pesados solúveis.[3], [19]

As cinzas de fundo são provenientes de descargas periódicas do fundo. Essas descargas servem para manter a distribuição de partículas no leito e para evitar aglomerações. Este tipo de cinzas deve ser arrefecido com água antes da sua extração. Em Portugal, geralmente, devido ao relativamente elevado nível de inércia da matéria, as cinzas de fundo têm menos de tempo de residência neste tipo de leitos em comparação com outras localizações.[18], [19]

A grande diferença entre as cinzas volantes e as cinzas de fundo é a proveniência da sua produção. Na Figura 5 é visível um esquema do processo de produção de cinzas, no qual se distingue as cinzas volantes das cinzas de fundo.

De acordo com a norma EN 197-1:2000, as cinzas podem ser categorizadas por siliciosas (V) e calcárias (W) diferindo entre elas, principalmente, pelo seu teor de óxido de cálcio. Também podem ser designadas por C, para o caso das calcárias e F, para o caso das siliciosas. As cinzas siliciosas contêm menos que 10 % de óxido de cálcio e as cinzas volantes calcárias contêm mais de 10 % de óxido de cálcio. As cinzas de classe W, devido ao seu teor em cálcio, podem ser consideradas ligantes hidráulicos latentes, isto é, só é necessário a adição de água para que hidrate e, conseqüentemente, endureça. Exemplos de composições químicas das duas classes encontram-se na Tabela 5.[3], [12], [20], [21]

Tabela 5 – Composição química típica de cinzas siliciosas e calcárias[3]

	Siliciosas (%)	Calcárias (%)
<b>SiO<sub>2</sub></b>	52	35
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	23	18
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11	6
<b>CaO</b>	5	21
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,8	4,1
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,0	5,8
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,0	0,7

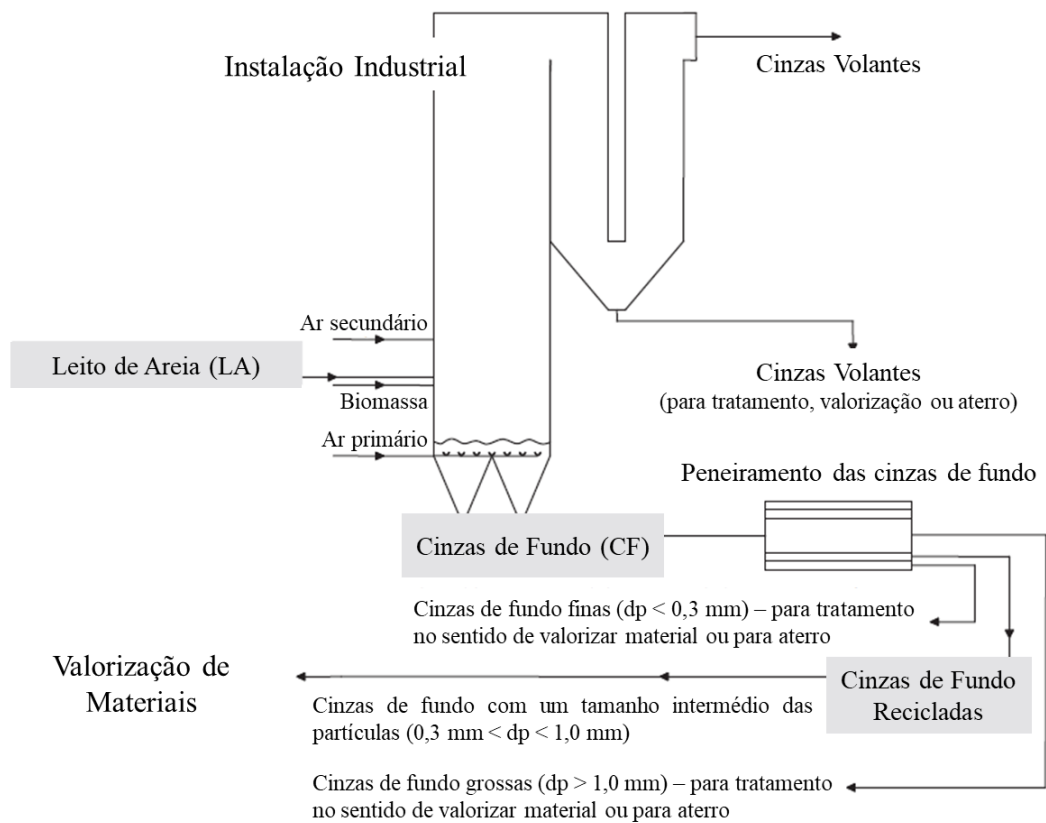


Figura 5 – Esquema de geração de cinzas através de um leito fluidizado borbulhante, incluindo as suas operações e valorizações futuras. Adaptado de [18]

O efeito da incorporação de cinzas em materiais de base cimentícia depende das propriedades das cinzas, tais como a sua composição exata, o conteúdo, o tamanho e formato das partículas. O uso de cinzas surgiu com o objetivo de reduzir as micro fraturas que existiam na matriz do cimento quando é sujeito a temperaturas mais elevadas. [3], [12]



A incorporação de cinzas em cimentos-cola tem vários efeitos nas capacidades da argamassa. Primeiramente, pode ser utilizada tanto para substituir agregados ou para substituir os ligantes. A incorporação da cinza aumenta a fluidez do produto em pasta e apresenta melhorias tanto de durabilidade, como de resistências mecânicas, para longos períodos de tempo. Geralmente reduz as resistências mecânicas, comparativamente a formulações que apenas apresentam cimento, sendo que nos casos em que a substituição é feita nos agregados apresenta resistências mecânicas superiores em alguns casos. Quanto maior é a incorporação de cinza, maiores são os tempos de presa, também aumentando, assim, o tempo aberto da pasta. As cinzas também podem levar a uma mais tardia formação de filme.[18], [22], [23]

## **2.6. Reatividade das cinzas**

Nas argamassas com cinzas, as reações não acontecem antes dos 10 a 14 dias e nos primeiros tempos apresentam resistências mecânica inferiores. Uma forma de melhorar as reações pozolânicas, reações da cinza, é fazer a cura a uma temperatura de pelo menos 60 °C. Estudos mostram que em argamassas com substituição de 30 % do cimento por cinzas volantes, as argamassas obtiveram valores mais elevados de resistências mecânicas aos 28 dias na situação em que a cura foi feita a 60 °C. Também é possível aplicar um tratamento térmico à mistura de cimento com cinzas. Segundo alguns estudos ocorre uma melhoria significativa da resistência quando existe um tratamento térmico a 65 °C.[12], [24]

Alguns estudos revelam que, consoante a classe de cinzas que se utiliza, o aditivo a utilizar poderá ser diferente. Se as cinzas forem calcárias o sulfato de sódio poderá ser um bom ativador, sendo que existe logo uma grande influência sobre a argamassa no primeiro dia. Porém, aos 180 dias, ocorre quase sempre um decréscimo da resistência à compressão, em relação aos valores obtidos aos 90 dias. No caso de as cinzas volantes serem siliciosas a utilização do cloreto de cálcio tem melhorias significativas, com exceção no primeiro dia, em que a presença praticamente não é notada. Após esse dia, existe uma subida significativa relativa à quantidade adicionada, sendo que neste caso é entre 1 e 5 %.[25]

Também é possível aumentar a reatividade, através de um processo de moagem, que permite, não só melhorar a trabalhabilidade da pasta, como melhorar a resistência a temperaturas mais baixas.[12]

## 2.7. Hidratação das cinzas volantes

Existe uma opinião comum que a hidratação de cinzas volantes e de pozolanas naturais é iniciada pela dissolução destes materiais, libertando inicialmente íons de sódio e de potássio, e, posteriormente, de alumínio e de silício. Existem duas hipóteses que explicam o mecanismo deste processo. O primeiro em que a reação começa pela protonação da superfície da fase vítrea em solução alcalina, através da formação dos grupos Si-OH, proveniente de uma ligação de valência do oxigénio com a rede de vidro. Posteriormente, a protonação leva à quebra das pontes de hidrogénio e os íons  $\text{H}_3\text{SiO}_4$  são libertados para a solução de forma contínua.[12]

Na segunda hipótese assume-se que essa superfície tem uma carga negativa, devido à presença de átomos de oxigénio com carga não equilibrada,  $-\text{Si-O}^-$ , portanto a adsorção dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  da fase líquida é promovida. A quimissorção dos íons cálcio permite aos íons sódio e potássio a transição da fase vítrea para a fase líquida. Com o tempo, a camada superficial da fase vítrea torna-se rica em silício e alumínio que, forma cápsulas amorfas em volta dos grãos pozolânicos, o que facilita a libertação dos íons para a fase líquida. Eles reagem com os íons cálcio na solução com formação de C-S-H, em que precipitam nos poros e na superfície das partículas pozolânicas. [12]

Em resumo, o mecanismo de hidratação do processo pode ser reduzido para a dissolução da fase vítrea de cinzas volantes ou de zeólitos cristalinos, no caso de pozolanas naturais. Existem opiniões que dizem que as pozolanas compostas por zeólitos são mais reativas do que os vítreos, e isso deve-se à elevada porosidade dos zeólitos e à sua capacidade de troca de íons. Desse modo a ligação dos íons cálcio ocorre rapidamente e as pozolanas transformam-se em alumina-sílica gel.[12]

A adição de cinzas volantes afeta a hidratação do clínquer, aumentando a taxa de hidratação da alite, particularmente durante o período de pós-indução. Presume-se que isso está associada à quimissorção dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  presentes nas cinzas e subsequente cristalização do C-S-H nesses grãos.[12]

Por outro lado, é presumível que a quimissorção referida anteriormente possa causar a retardação da nucleação e cristalização da portlandite. Também a hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$  é abrandada e é causada pelos sulfatos de sódio e de potássio que aparecem como precipitados nos grãos de cinzas volantes.

### **3. Procedimento Experimental**

Nesta secção são especificados os procedimentos experimentais adotados no estudo da caracterização das argamassas-colas no estado fresco e endurecido, além das condições de cura das mesmas, usando como orientação a Norma EN 12004. O procedimento foi realizado conforme a ordem que se vai encontrar descrita abaixo.[6]

#### **3.1. Granulometria**

A granulometria foi utilizada com o intuito de saber a dimensão das partículas de cinza. Foram utilizados 5 peneiros de diferentes dimensões (1250  $\mu\text{m}$ , 630  $\mu\text{m}$ , 315  $\mu\text{m}$ , 160  $\mu\text{m}$  e 80  $\mu\text{m}$ ) e um fundo para as partículas mais pequenas. Os peneiros foram sobrepostos do maior para o mais pequeno e foi colocado 100 g  $\pm$  0,01 g no peneiro superior. Os peneiros foram colocados em cima de um vibrador durante 10 minutos, de modo a fazer a separação. Por fim foi pesada a quantidade de material que se encontrou em cada um dos peneiros de modo a determinar a percentagem de partículas presentes de cada dimensão.

#### **3.2. Preparação de uma formulação**

Para a preparação das formulações em estudo procede-se a uma pesagem dos materiais a utilizar, sendo necessário duas balanças distintas, com precisão de  $\pm$  0,1 g e  $\pm$  0,01 g. A utilização das duas balanças provém das diferentes percentagens em que as matérias-primas são utilizadas. De seguida, é colocado o produto num misturador de pó, modelo Y, durante 6 minutos, de modo a obter um produto homogeneizado.

#### **3.3. Caracterização de argamassas-cola**

##### **3.3.1. Caracterização do produto em pasta**

###### **3.3.1.1. Preparação do amassado**

Para determinar a água do amassado são pesados 200 g do produto em pó e adiciona-se água de forma gradual, misturando de modo a obter a consistência desejada. A percentagem de água do amassado é a relação entre a massa de água adicionada e a massa de pó utilizada. A consistência final desejada não deve ser excessivamente fluída e não deve deslizar da espátula.

Seguidamente, após a determinação da água é utilizada uma metodologia de amassadura para argamassas-cola. Começa-se por pesar a quantidade de água a utilizar para 2000 g de produto. De seguida, coloca-se o pó no recipiente do misturador de argamassas, com uma velocidade de rotação de  $140 \pm 5$  RPM por 30 segundos. Depois, o material no recipiente é misturado manualmente durante 1 minuto com o intuito de remover produto que se encontra nas laterais e no fundo do recipiente, amassando mais 1 minuto no misturador. Após esse minuto, o amassado fica a repousar durante 2 minutos e, por fim, é sujeito a 15 segundos de amassadura. No fim deste processo o produto em pasta e está pronto a ser utilizado.

### **3.3.1.2. Tempo de presa**

Para a determinação do tempo de presa da argamassa, utilizou-se um método semelhante ao da agulha de Vicat, para as temperaturas de  $7 \pm 2$  °C e de  $23 \pm 2$  °C, sendo ele baseado na NP EN 196-3 e adaptado para este caso. [26]

São amassados 200 g da amostra e introduzidos num copo de plástico. Para cada temperatura foi utilizado um copo distinto. Aproximadamente de hora a hora foi introduzida uma agulha até que a penetração ocorra apenas à superfície, considerando aí que a argamassa estava presa. O tempo desde que a argamassa foi amassada, até ao momento em que a argamassa está presa, corresponde ao tempo de presa.

## **3.3.2. Caracterização do produto endurecido**

### **3.3.2.1. Determinação da resistência à tração perpendicular**

O ensaio de resistência à tração perpendicular, geralmente designado por ensaio de aderência, mede a resistência de uma cola a uma força de tração que é aplicada perpendicularmente à superfície.

As argamassas, depois de aplicadas nas placas de betão, são sujeitas a diferentes tempos e condições de cura, de acordo com a NP EN 12004.[6]

Depois de aplicar o produto e esperar 5 minutos, são colocadas 5 peças de cerâmica do tipo Bla sobre o produto aplicado, pressionando-as com pesos de 2000 g, durante 30 segundos, sendo posteriormente colocadas na câmara climatizada, a  $23 \pm 2$  °C e humidade relativa igual a  $50 \pm 5$  %.

Posteriormente, as placas são sujeitas a diferentes tempos e condições de cura. Na Tabela 6 encontram-se indicados os tempos e condições de cura geralmente utilizados para argamassas-cola.

Tabela 6 - Tempos e condições de cura para argamassas-cola[6]

<b>7 Dias</b> <b>14 Dias</b> <b>28 Dias</b>	As placas permanecem na câmara climatizada, à condição de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e humidade relativa $50 \pm 5 \%$ durante os respetivos dias
<b>7 Dias + 21 Dias em imersão</b>	Após as placas permanecerem 7 dias em cura normal, são colocadas num tanque com água, a $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ durante mais 21 dias
<b>14 Dias + 14 Dias no calor</b>	Após as placas terem permanecido 14 dias em cura normal, são colocadas numa câmara de calor durante mais 14 dias, a $70 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$

As resistências por unidade de área são determinadas pela equação 6.

$$\sigma = \frac{F_d}{A_p} \quad (6)$$

Em que  $\sigma$  corresponde à resistência à tração perpendicular, em MPa,  $F_d$  é a força exercida pelo dinamómetro, em N, e  $A_p$  é a área superficial da peça cerâmica em contacto com a cola, em  $\text{mm}^2$ .

Ao efetuar o ensaio à tração, é usual classificar o tipo de rotura que ocorre após a perda de aderência da peça cerâmica. A rotura pode ser dividida, maioritariamente, em dois tipos: rotura adesiva ou rotura adesiva. Na Figura 6 encontram-se representados os diferentes tipos de rotura.

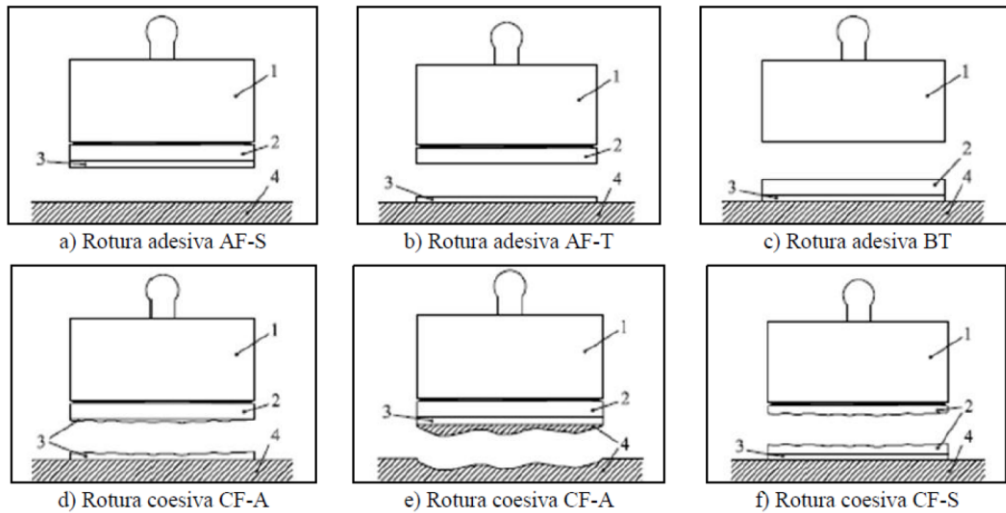


Figura 6 - Diferentes tipos de rotura: 1 - acessório de tração, 2 - ladrilho, 3 - argamassa-cola, 4 - suporte [6]

### 3.4. Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X, também conhecida por FRX, é uma técnica que permite obter a composição elementar de materiais sem envolver a sua destruição. [27]–[29]

## 4. Análise e Discussão de Resultados

### 4.1. Análise de cinzas

#### 4.1.1. Cinza CTB

As cinzas CTB são cinzas volantes de biomassa. Estas são provenientes da produção de papel e têm como matéria prima o *Eucalyptus globulus*, também conhecido por eucalipto-comum. Estas cinzas são provenientes da fábrica da The Navigator Company localizada em Cacia. São cinzas de tom acinzentado, como ilustrado na Figura 7 e são produzidas em grande quantidade.

Estudos anteriores com estas cinzas demonstraram um grande associado à variabilidade das suas propriedades físicas e químicas consoante o dia da amostragem.[30]

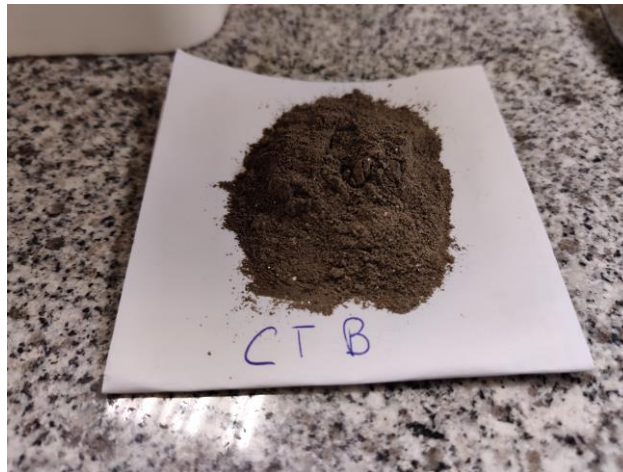


Figura 7 – Amostra de cinzas CTB

Para a utilização nestes trabalhos foram utilizadas as cinzas provenientes de um lote de 16 de dezembro de 2019, embora se tenha realizado uma comparação com um lote anterior, sobretudo para iniciar uma avaliação da estabilidade das características deste material provenientes da indústria. Foram realizados diferentes testes na Saint-Gobain Weber em Aveiro, na Saint-Gobain Research em Paris e na Universidade de Aveiro.

No que concerne o tamanho do grão, foram feitas medições da granulometria de dois lotes de cinza CTB na Saint-Gobain Weber, nas mesmas condições, e os resultados obtidos encontram-se nos gráficos apresentados na Figura 8. Como se pode observar, existe uma discrepância entre os lotes no que concerne à granulometria. No caso do lote de 16 de dezembro, cerca de 60 % das partículas peneiradas encontra-se abaixo dos 80  $\mu\text{m}$ , o que

mostra que a cinza é muito mais fina o que deverá trazer mais vantagens para as argamassas. Estas cinzas têm uma densidade de aproximadamente 1 g/cm<sup>3</sup>.

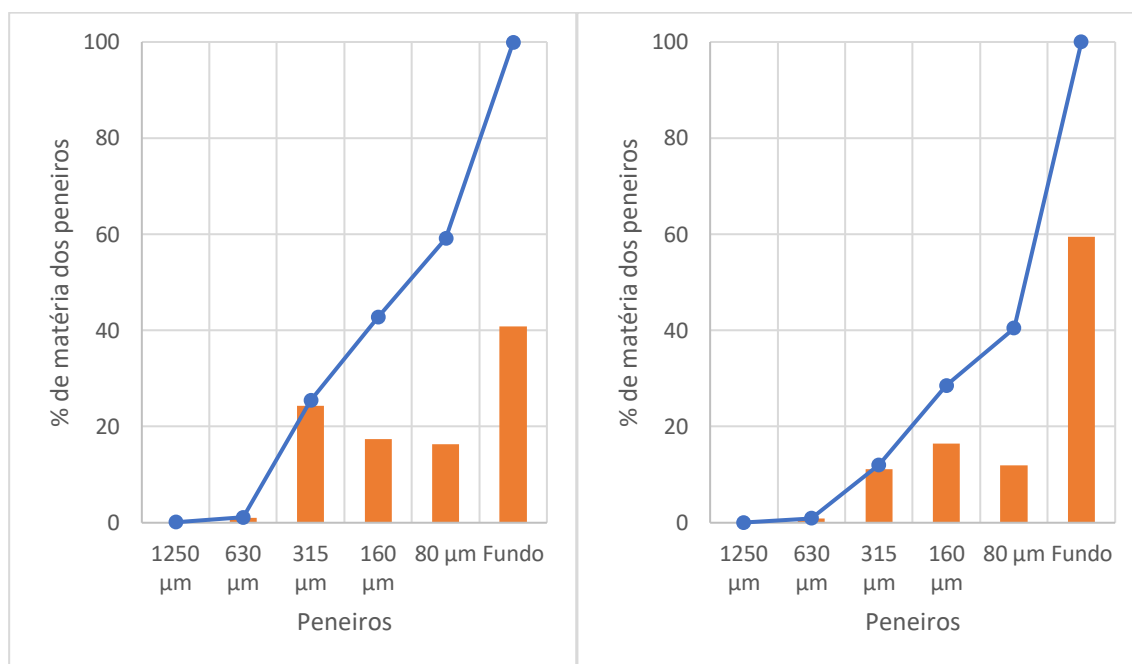


Figura 8 - Granulometria das cinzas CTB: lote inicial (à esquerda), lote de 16/12/2019 (à direita), sendo as barras verticais correspondentes à percentagem em cada peneiro e a linha à função cumulativa da mesma.

Foi também analisada a composição da cinza CTB, do lote de 16 de dezembro de 2019, através de uma fluorescência de raio X, em que as concentrações dos elementos são expressas nos óxidos respectivos. Esses valores encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Composição química das cinzas CTB, obtidos através de FRX

Óxidos	%	Óxidos	%
F	0,07	TiO <sub>2</sub>	0,73
Na <sub>2</sub> O	1,12	Cr	0,04
MgO	2,90	MnO	0,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,28
SiO <sub>2</sub>	36,4	Zn	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,43	Rb	0,02
SO <sub>3</sub>	2,62	Sr	0,06
Cl	1,09	Zr	0,03
K <sub>2</sub> O	5,46	Ba	0,04
CaO	21,9		



Ao analisar a composição química é de salientar o valor de CaO de aproximadamente 22%. Esse valor indica que se está na presença de uma cinza calcária. Esse tipo de cinzas tem como principal vantagem serem ligantes hidráulicos latentes, o que indica capacidade de reação com água.

Para os trabalhos neste estudo não se fez nenhum tipo de fracionamento por tamanho a estas cinzas. Isto porque num ensaio preliminar não se notou diferença nos tempos de presa das argamassas, estes dados encontram-se no Anexo A. Inicialmente, testou-se a moagem manual que se revelou inconstante, uma vez que o operador não executa sempre os mesmos movimentos com a mesma força. Além disso, num teste expedito, testou-se o material peneirado abaixo dos 160  $\mu\text{m}$ , e comparou-se com os resultados obtidos utilizando material não peneirado, em termos de tempo de presa de uma argamassa com substituição de cimento Portland pela cinza (numa percentagem de 50 %). Os resultados demonstram que os tempos de presa não sofreram alteração, uma vez que as amostras preparadas com a cinza peneirada e com a cinza sem nenhum tipo de pré-tratamento foram similares. Por isso, a utilização desta cinza no trabalho restante não implicou qualquer tratamento prévio.

#### **4.1.2. Cinza CV**

As cinzas CV são cinzas volantes com origem em centrais termoelétricas a carvão. Elas são obtidas através da queima de antracite e de hulha betuminosa. A cor das cinzas é acastanhada como é visível na Figura 9 e também são produzidas em grande escala. Atualmente o grande problema destas cinzas é o encerramento previsto das centrais termoelétricas em Portugal o que dita o fim da sua disponibilidade.[31]



Figura 9 – Amostra das cinzas CV

Ainda assim, a utilização deste tipo de cinzas no presente trabalho tem como principal função a comparação com as cinzas CTB, uma vez que estas cinzas são as utilizadas atualmente na Weber e podem servir como referência de potencial de utilização do ponto de vista técnico.

Para a cinza CV fez-se também uma medição da granulometria de modo semelhante às cinzas CTB de modo conhecer a distribuição a dimensão das partículas, encontrando-se os resultados obtidos na Figura 10.

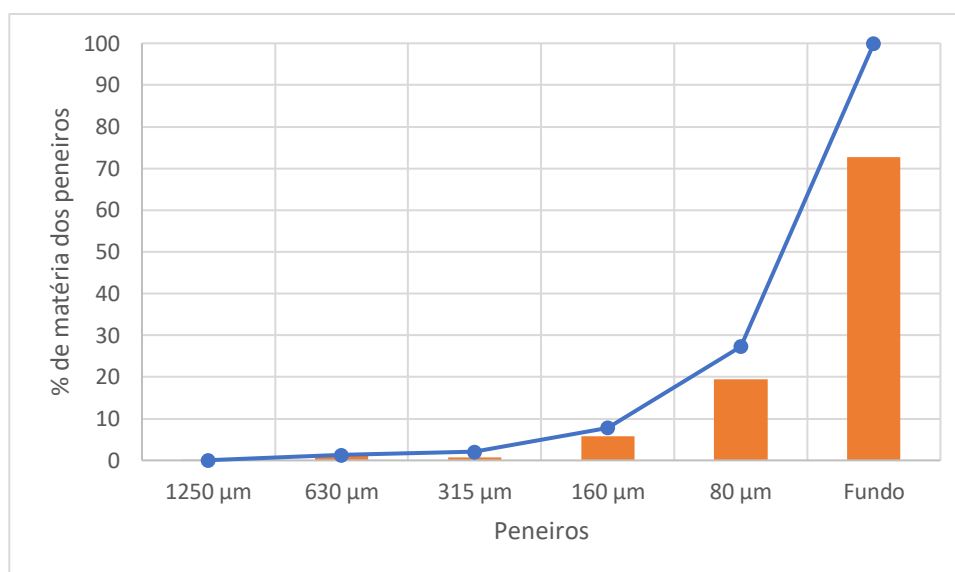


Figura 10 - Granulometria das cinzas CV, sendo as barras verticais correspondentes à percentagem em cada peneiro e a linha à função cumulativa da mesma.

Ao comparar os valores apresentados na Figura 8 (cinza CTB) com os apresentados na Figura 10 (cinza CV) observa-se uma maior quantidade de matéria no fundo dos peneiros (partículas com dimensão inferior a 80  $\mu\text{m}$ ), correspondendo a mais de 70 % no caso da cinza CV. A maior quantidade de finos indica uma boa adequabilidade para inclusão nas argamassas-cola. Também foi medida a densidade em pó desta cinza sendo ela 0,84 g/cm<sup>3</sup>.

A composição desta cinza encontra-se na Tabela 8. São cinzas do tipo siliciosa devido à sua baixa quantidade de CaO e elevada composição de SiO<sub>2</sub>, apresentando-se como um material com maior comportamento pozolânico.

Tabela 8 - Composição química das cinzas CV[31]

<b>Óxidos</b>	<b>%</b>
SiO <sub>2</sub>	57,4
CaO	0,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,5
MgO	1,00
TiO <sub>2</sub>	0,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,49
K <sub>2</sub> O	4,25
Na <sub>2</sub> O	0,21
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20
MnO	0,04
SO <sub>3</sub>	0,25

## 4.2. Variação dos níveis de cimento

Começou-se por estudar a variação das resistências, conforme a quantidade de cimento de uma mistura. Para isso, elaboraram-se três formulações base descritas na Tabela 9, sendo que a diferença entre elas se encontrava na quantidade de cimento e respetiva quantidade de éter de celulose, porque é corrente assumir uma relação linear entre a quantidade de cimento e de éter de celulose. A quantidade de areia utilizada foi variada, uma vez que o seu valor funcionou para perfazer a totalidade da mistura. No caso da OPC 35, do OPC 27 e do OPC 20, a quantidade de cimento será, respetivamente, 35, 27 e 20 %, em massa. Para cada uma dessas formulações, prepararam-se três variações, descritas pormenorizadamente no Anexo B, em relação ao padrão, sendo elas:

- A → Padrão
- B → Substituição de metade da quantidade de cimento por cinzas do tipo CTB
- C → Substituição de metade da quantidade de cimento por cinzas CV
- D → Substituição de metade da quantidade de cimento por areia.

A decisão de estudo da versão D tem como função comprovar a eficácia das cinzas volantes; com efeito, se elas não tiverem influência no processo de hidratação, é de esperar que os resultados entre esta versão e as versões com cinzas (versão B e C) sejam semelhantes. A versão C serve para comparar com uma cinza que já é utilizada pela Saint-Gobain Weber, servindo como ponto de referência para decisões de potencial substituição a curto prazo. A Tabela 10 apresenta os resultados relativos à água de amassadura e ao impacto no tempo de presa para as várias formulações indicadas.

Tabela 9 - Formulações padrão para estudo da influência da variação da quantidade de cimento

	<b>OPC 35</b>	<b>OPC 27</b>	<b>OPC 20</b>	<b>Função</b>
<b>Cimento Portland</b>	35,0	27,0	20,0	ligante hidráulico
<b>Areia silicosa</b>	61,62	69,67	76,72	agregado
<b>Éter de celulose</b>	0,35	0,30	0,25	adjuvante reológico
<b>Éter de amido</b>	0,03	0,03	0,03	adjuvante reológico
<b>Formiato de cálcio</b>	0,50	0,50	0,50	acelerador
<b>Resina</b>	2,5	2,5	2,5	ligante orgânico

Tabela 10 - Água do amassado e tempos de presa para o estudo das variações da quantidade de cimento

	<b>OPC 35 (A)</b>	<b>OPC 35 (B)</b>	<b>OPC 35 (C)</b>	<b>OPC 35 (D)</b>	<b>OPC 27 (A)</b>	<b>OPC 27 (B)</b>	<b>OPC 27 (C)</b>	<b>OPC 27 (D)</b>	<b>OPC 20 (A)</b>	<b>OPC 20 (B)</b>	<b>OPC 20 (C)</b>	<b>OPC 20 (D)</b>
<b>Água do amassado (%)</b>	22	22	26	20,5	21	20,5	24,5	20,5	20,5	20	22,5	18,5
<b>Tempo de Presa a T=23 °C (horas)</b>	18	24	24	24	20	24	24	26	21	24	24	30
<b>Tempo de Presa a T=5 °C (horas)</b>	48	>72	>72	>72	72	>72	>72	>72	72	>72	>72	>72

A análise dos valores para os tempos de presa, permite perceber as fragilidades das cinzas volantes a temperaturas mais baixas, neste caso a 5 °C, uma vez que foram sempre necessários mais do que 3 dias, ao contrário da temperatura de 23 °C, cujas presas ocorreram por volta das 24 horas. Além disso também existe um aumento dos tempos de presa em comparação ao padrão, como seria esperado. Os valores dos tempos de presa são relativamente elevados, até no caso do padrão. Isso deve-se à formulação não estar otimizada, sendo utilizada uma formulação mais simples.

Ao observar as quantidades de água do amassado verifica-se que as cinzas CTB têm a vantagem de utilizar menos água, comparando com as cinzas CV. Isso poderá dever-se ao facto das cinzas CTB terem menos finos, ou seja, têm menos partículas de menor dimensão comparativamente às cinzas CV, conforme indicado na Figura 8 e na Figura 10. Uma outra possibilidade poderá estar relacionada com a morfologia das partículas, assim como a sua composição química. Apesar de não ter sido possível obter informação sobre a morfologia das partículas de cinza, o facto dos valores de densidade determinado para as cinzas CTB e CV, sugeres que as CV, terão uma morfologia menos compacta e por conseguinte, uma maior área superficial permitindo uma penetração eficiente da água. O facto de se utilizar menos água é vantajoso a nível ambiental uma vez que vai ser necessário utilizar menos recursos para amassar a mesma quantidade de material.

No caso das versões D, o decréscimo da quantidade de cimento também se faz notar nos tempos de presa, sendo eles mais demorados o que se deve à alteração da relação éter de celulose/cimento e que também pode ser parte da justificação para as versões com cinzas.

Para analisar as argamassas-cola foram realizados testes de resistência à tração perpendicular, também denominados por aderência, aos tempos e condições de cura mencionados anteriormente. Todos os resultados de aderência encontram-se no Anexo C, juntamente com o tipo de rotura obtida, sendo que foram realizadas 5 amostras para cada ensaio. Na Figura 11 é possível observar os valores para as aderências aos 7 dias de cura. A linha tracejada corresponde ao valor mínimo exigido para uma cola C2, segundo a Norma EN 12004.

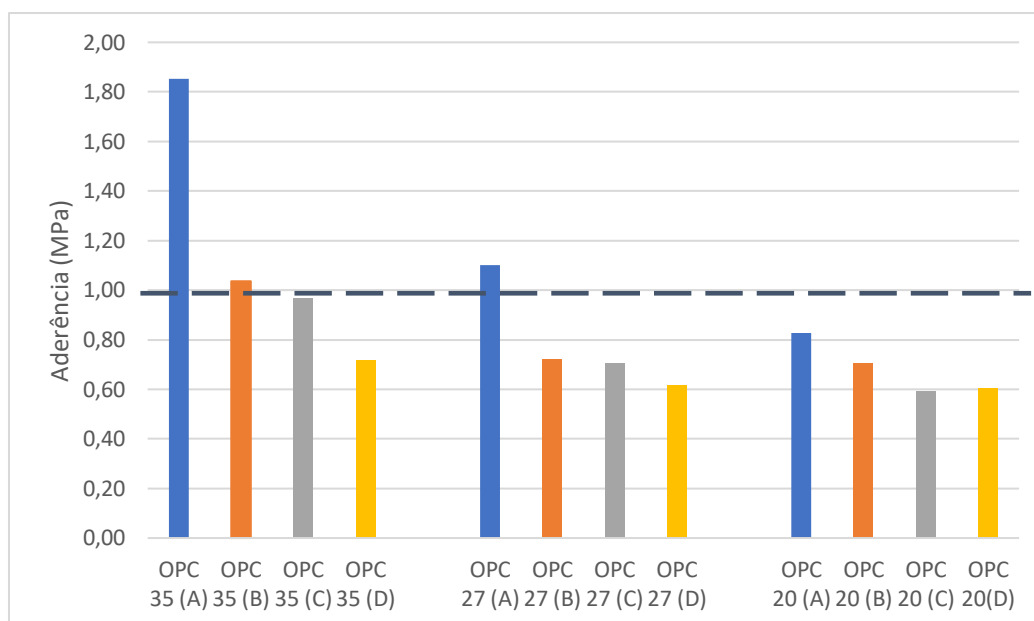


Figura 11 – Aderência aos 7 dias de cura

No caso das aderências aos 7 dias, é possível concluir que ambas as cinzas têm influência na resistência à tração perpendicular. A diferença que existe entre os dois tipos de cinza é relativamente pequena e pode ser justificada pelo tempo que as cinzas demoram a começar a reagir, uma vez que as reações normalmente necessitam de pelo menos uma semana até se começar a obter algum tipo de efeito.

Também é observado que quanto menor é a quantidade de ligante hidráulico menor é a diferença entre as resistências. No caso do OPC 35 existe um decaimento de quase 50 % no valor, no OPC 27 o decaimento é de aproximadamente 35 %, sendo que para ambas as cinzas as diferenças não são significativas. No caso do OPC 20 o decréscimo é inferior para a versão B e para a versão C, porém existe já alguma diferença entre os valores, apresentado melhor resultado para as cinzas CTB (versão B) com um decréscimo de 15 % em comparação aos 28,5 % da versão C.

Outra parte importante a retirar da análise dos resultados aos 7 dias é comparando a formulação OPC 20 (A), formulação padrão para o nível dos 20 % de cimento, com as versões OPC 35 (B) e OPC 35 (C). Na comparação de resultados, o valor da resistência à tração perpendicular para o padrão (0,83 MPa) é inferior ao registado para as versões com cinzas do nível mais elevado sendo elas 1,04 e 0,97 MPa, respetivamente, em que existe uma diferença de 2,5 %, em massa, na quantidade de cimento presente. Esses valores ajudam a

comprovar a eficácia das cinzas, apesar do atraso na reação que elas têm quando comparadas com as formulações em que todo o ligante hidráulico é cimento Portland.

A substituição do cimento Portland por areia reduz a quantidade de ligante utilizado, enfraquecendo a cola. Para as versões D, foi sempre registado um valor inferior comparativamente às restantes, como seria esperado. Estes dados indicam que a utilização das cinzas está a ter o impacto desejado.

Na Figura 12 é possível observar os valores da resistência à tração perpendicular aos 14 dias.

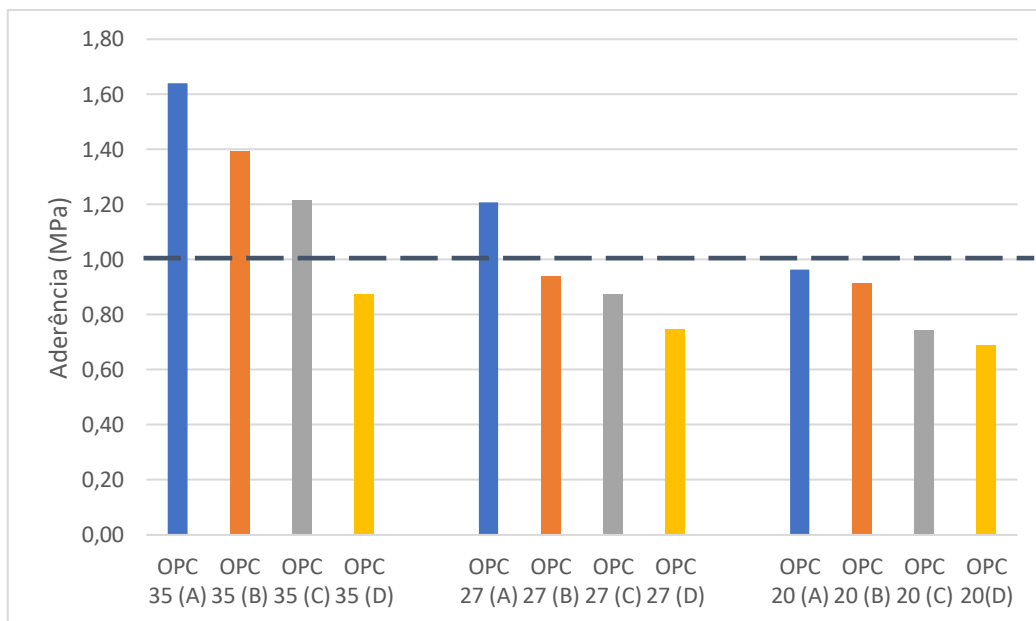


Figura 12 - Aderência aos 14 dias de cura

Neste caso, observa-se um maior impacto das cinzas volantes, apresentando uma menor diferença, comparativamente com o padrão no nível de 35 %. Devido à tardia reatividade das cinzas, as cinzas apresentam agora um impacto superior relativamente aos 7 dias de cura. No entanto é importante ter em conta que ocorre um pequeno decréscimo na versão A, o que ajuda a diminuir essa diferença.

As cinzas CTB voltam a ter mais impacto, tendo sempre valores superiores às cinzas CV. Inclusive na versão OPC 20, a diferença entre o padrão e a versão com CTB é de apenas 5 %.

Novamente, a versão D, apresenta valores de aderência inferiores, similarmente aos resultados após 7 dias de cura.

Na Figura 13 é possível observar os valores para a resistência à tração perpendicular aos 14 dias seguidos de 14 dias no calor. A Figura 14 apresenta os resultados relativos à resistência por tração perpendicular em condições de cura de 7 dias seguidos de 7 dias em imersão

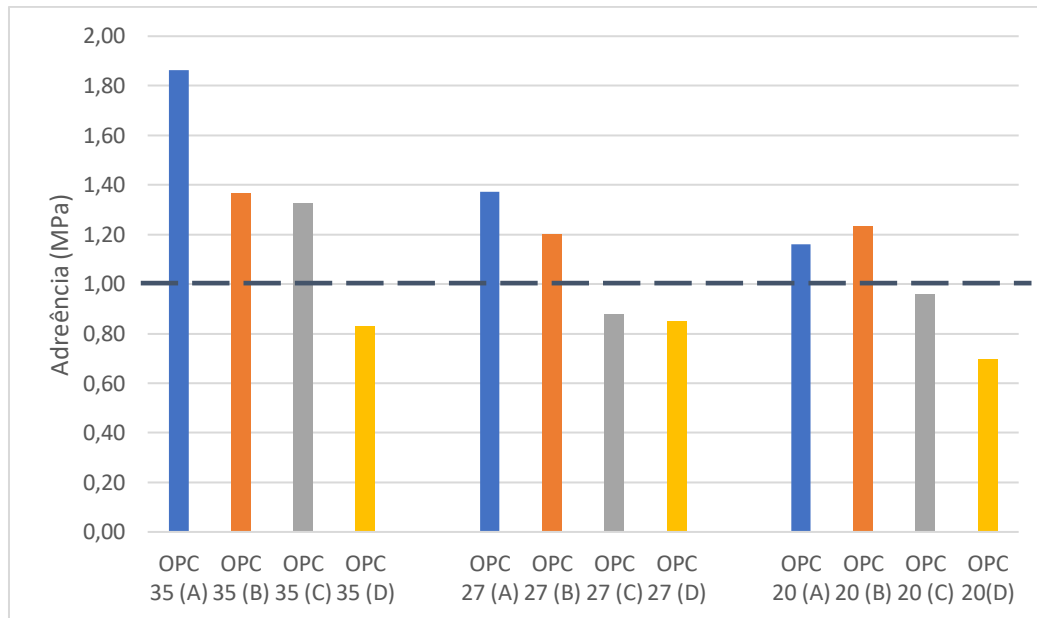


Figura 13 – Aderência aos 14 dias + 14 dias ao calor

Após a cura no calor, os valores relativos às versões com cinzas continuam superiores, especialmente no caso CTB, sendo até superior ao padrão no caso do OPC 20. O resto dos valores está em concordância com o esperado com os outros tempos e condições de cura.



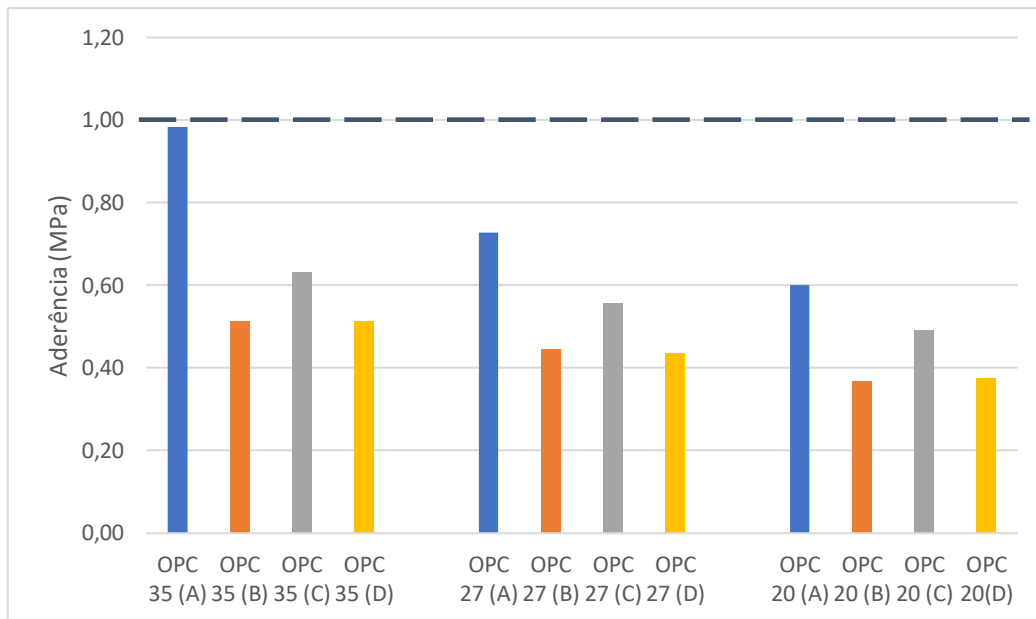


Figura 14 - Aderência aos 7 dias + 21 dias em imersão

Por outro lado, quando se considera a condição de cura relativa a 7 dias em condições normais seguida de 21 dias em imersão, o comportamento observado para as aderências não é concordante com as demais situações.

As versões com cinzas CTB (versões B) apresentam um decréscimo muito acentuado nas resistências, obtendo valores semelhantes às versões com redução de cimento e sem adição de cinzas (versão D). A diminuição das resistências após imersão já seria esperada, para todos os casos, porém este comportamento é diferente do que seria esperado ao longo dos testes, uma vez que as cinzas CTB resultaram em argamassa-cola com melhores resistências e, neste caso, o efeito das cinzas parece não existir.

Observando todos os resultados em geral, um bom indicador da capacidade das cinzas, vem da diferença encontrada entre a versão OPC 35 (B) e da versão OPC 20 (A). A substituição das cinzas tem uma influência positiva, levando a que as resistências sejam sempre superiores, com exceção na condição de cura relativa à imersão em água, o que indica, para já, uma limitação máxima para introdução das cinzas em argamassas.

Por outro lado, os valores obtidos para as cinzas CTB, no mínimo similares às situações de incorporação de cinzas CV sugerem um potencial real de utilização técnico, além de um custo e uma pegada de CO<sub>2</sub>, otimizados, sendo ambos analisados nos capítulos seguintes.

De modo a compreender melhor estes resultados, seria necessário realizar análises químicas de modo a compreender as fases formadas e uma melhor compreensão dos

resultados obtidos. Elas não foram realizadas para este trabalho, devido ao encerramento da Universidade de Aveiro, provocado pelo estado de emergência que foi imposto.

Ao longo deste estudo, é notória a ausência de linearidade das reduções dos valores das aderências. Não foi possível concluir nada em relação a esse ponto uma vez que, consoante os tempos de cura, os valores diminuíam de forma diferente. A variação das resistências em relação a cada padrão encontram-se na Figura 15 para os 7 dias, na Figura 16 para os 14 dias, na Figura 17 para os 7 dias + 21 dias em água e na Figura 18 para os 14 dias +14 dias no calor. As versões A todas correspondem a 100 % uma vez que são as formulações padrão. Foram registadas as menores diferenças, utilizando as cinzas CTB, para a versão OPC 20.

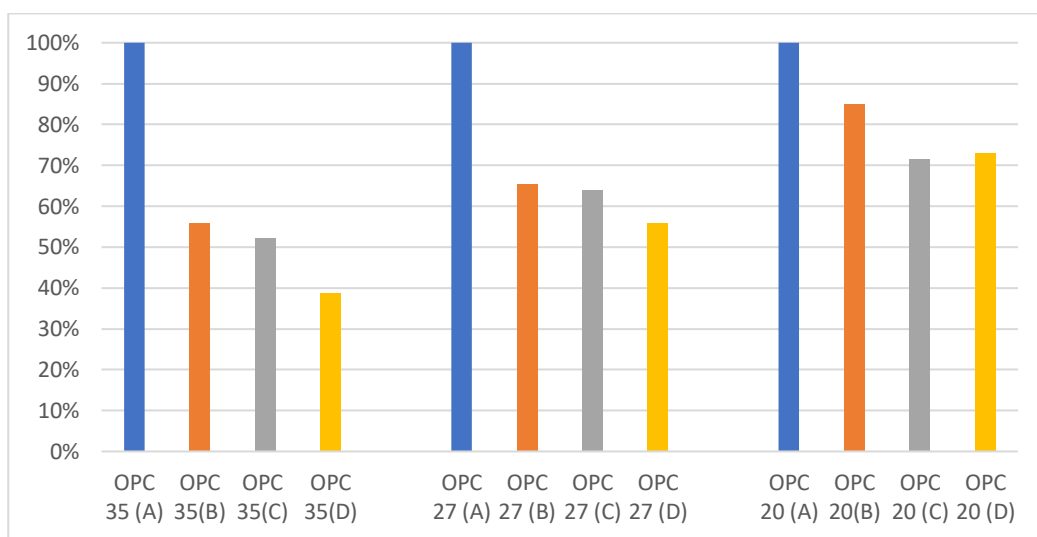


Figura 15 - Variação das aderências em relação ao padrão para as aderências aos 7 dias

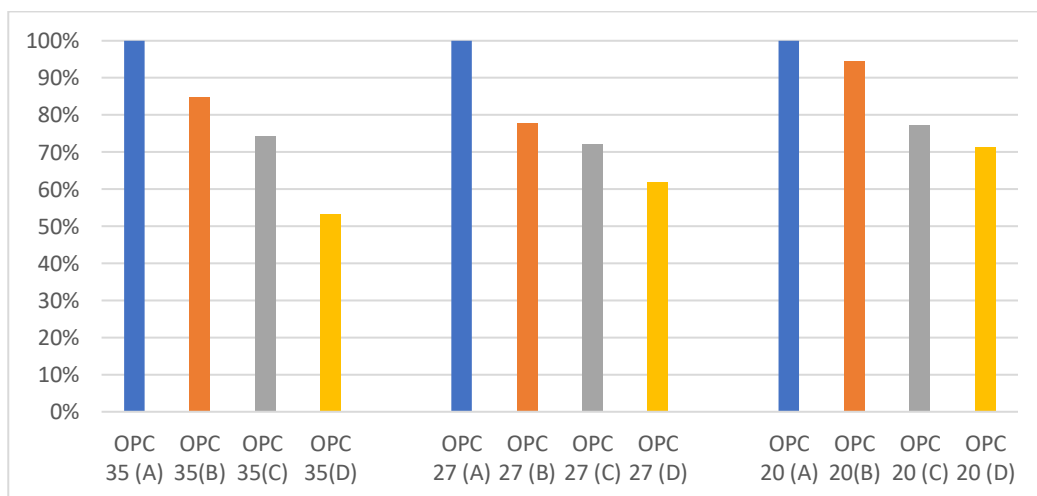


Figura 16 - Variação das aderências em relação ao padrão para as aderências aos 14 dias

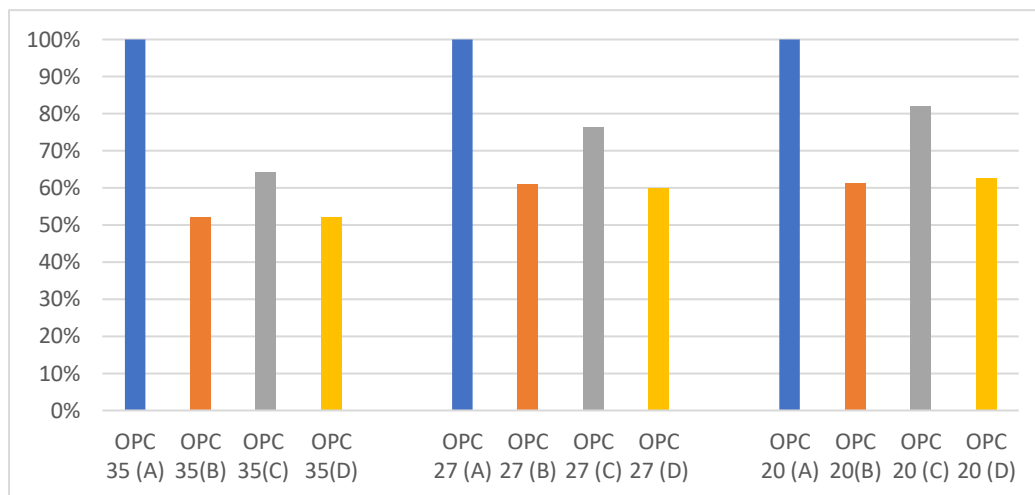


Figura 17 - Variação das aderências em relação ao padrão para as aderências aos 7 dias + 21 dias em água

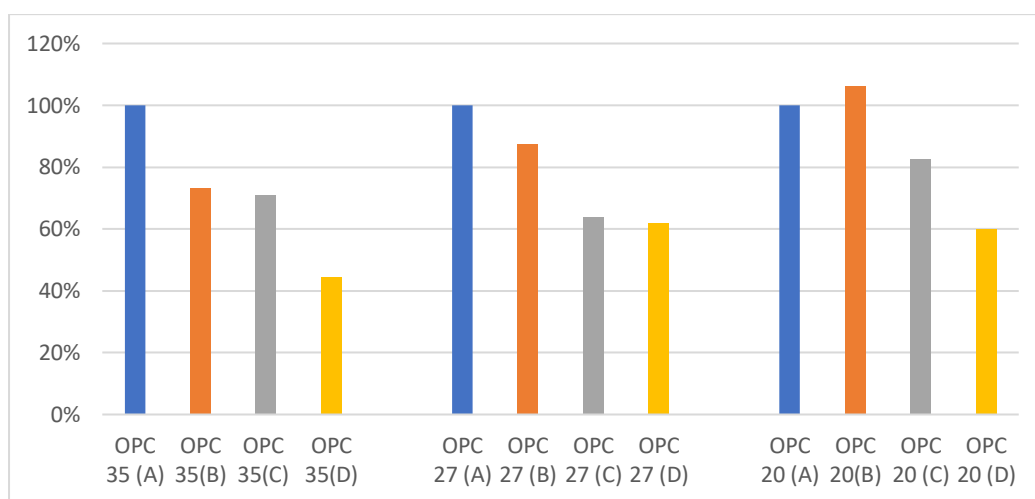


Figura 18 - Variação das aderências em relação ao padrão para as aderências aos 14 dias + 14 dias ao calor

É possível concluir que as cinzas CTB não contribuem positivamente para as aderências após imersão em água. Admite-se que, apresentando menor influência antes das argamassas serem colocadas na água, não consigam recuperar a sua influência durante o período de imersão, pelo que o valor de aderência depende, essencialmente, da percentagem de cimento Portland presente na formulação.

Com este estudo também é possível concluir que, por agora, a substituição total não é possível e que substituições parciais são possíveis até 50 %, mas admitindo diferenças de comportamento ao nível da presa. Admite-se, contudo, que seja possível ativar as cinzas CTB de forma a potenciar a sua contribuição em períodos menores e, conseqüentemente, garantindo também o seu contributo em cura de imersão. Este deve ser um alvo de continuidade de estudo.

### 4.2.1. Sustentabilidade Ambiental

Tal como referido no ponto Enquadramento e Objetivos, este estudo visa a substituição parcial do OPC por cinzas volantes com vista a contribuir para a redução do impacto ambiental das argamassas. Sendo assim, procedeu-se a um breve estudo sobre a sustentabilidade ambiental de tal substituição.

De modo a ser possível contabilizar as emissões de gases é uniformizada a libertação de gases numa só unidade de modo a fazer comparações eficazes entre materiais. Usualmente é utilizado o potencial de aquecimento global, GWP (*Global Warning Potencial*), que integra os gases libertados, utilizando a medida designada dióxido de carbono equivalente, CO<sub>2Eq</sub>, durante um período de tempo ou durante uma operação unitárias. O CO<sub>2Eq</sub> permite calcular as emissões que são libertadas e compará-las. Esta ferramenta é muito utilizada para fazer análises ambientais e analisar ciclos de vida.[32], [33]

A produção de cimento Portland tem uma grande pegada de emissões de CO<sub>2</sub>, pelo que a utilização das cinzas em argamassas-cola contribui significativamente para este parâmetro. Por isso, também a sua substituição por cinzas ou materiais alternativos provenientes de outras indústrias se tem revelado um objeto de estudo constante por resultar potencialmente numa diminuição dessa pegada. As emissões são provenientes das diversas fases, sendo elas:[34]

- Extração → 7 %
- Processamento → 85 %
- Moagem → 5 %
- Transporte → 3 %

No caso do processamento 50 % correspondem à libertação direta através da calcinação, sendo os restantes 35 % correspondentes aos consumos energéticos do processo.[34]

Os valores das emissões para o cimento Portland variam normalmente entre os 0,700 e os 0,900 kg CO<sub>2Eq</sub> / kg. Isto significa, por exemplo, que por cada quilograma de OPC que é produzido, são libertados o equivalente a 900 g de emissões de dióxido de carbono. Estes valores são elevados e é essa uma das razões para se estarem a procurar substitutos para o cimento. Além disso aproximadamente entre e 5 e 7 % das emissões antropogénicas são provenientes do cimento Portland. Um estudo de 2013 na Austrália, calculou um valor de

emissões específico para o cimento Portland local de 0,82 kg CO<sub>2Eq</sub> / kg, valor este que se encontra dentro dos valores esperados..[35]

Qualquer análise neste contexto, exige naturalmente a consideração do valor de emissões para as cinzas volantes. Apesar de alguns estudos considerarem que as cinzas não têm quaisquer emissões é necessário ter em conta que elas sofrem alterações e alguns tratamentos, tais como a moagem, além do próprio transporte. Como tal, elas têm um fator de emissão de 0,027 kg CO<sub>2Eq</sub> / kg. [35] Este valor equivale a 3,3 % do valor referido para o cimento Portland.

A areia que é um dos componentes mais importantes em massa das argamassas, também tem uma baixa pegada. Valores obtidos no mesmo estudo estimam que apenas são emitidos 0,0139 kg CO<sub>2Eq</sub> / kg, estando eles dependentes da extração, moagem para cumprir com as especificações e o transporte das mesmas. As emissões são geralmente baixas para a produção de agregados.[35]

Com as três matérias-primas referidas anteriormente, que são os componentes maioritários das formulações constituindo mais de 95 % em massa, calculou-se a quantidade de CO<sub>2</sub> que é emitido por cada kg de mistura. Esses valores encontram-se na Tabela 11. Neste trabalho, também não se consideraram as matérias-primas restantes, como a resina e o éter de celulose, porque são constantes para as várias formulações e, portanto, o seu impacto relativo é o mesmo. A produção industrial destas misturas também não revela diferenças no CO<sub>2Eq</sub> entre cada formulação, uma vez que o processo é o mesmo, alterando a energia utilizada apenas consoante a quantidade de mistura que é produzida por lote.

Tabela 11 – Emissão de CO<sub>2</sub>, resultante da produção das matérias-primas

<b>Formulação</b>	<b>Emissão (kg CO<sub>2Eq</sub> / kg)</b>	<b>Redução de emissões (kg CO<sub>2Eq</sub> / kg)</b>	<b>Redução de emissões (%)</b>
<b>OPC 35 (A)</b>	0,304	0,141	46,46
<b>OPC 35 (B)</b>	0,163		
<b>OPC 27 (A)</b>	0,240	0,109	45,30
<b>OPC 27 (B)</b>	0,131		
<b>OPC 20 (A)</b>	0,185	0,081	43,64
<b>OPC 20 (B)</b>	0,104		

Não foram efetuados cálculos para as versões C e D uma vez que elas serviram apenas para comparação de resistências mecânicas.

Os resultados da Tabela 11 indicam que se reduziu as emissões de dióxido de carbono equivalentes em mais de 40 % ao substituir-se metade do cimento Portland por cinzas volantes, embora se admita que as aderências são menores, especialmente em condições de imersão em água. Ainda assim, ao comparar os resultados das resistências à tração perpendicular para a formulação OPC 35 (B) com qualquer das versões (A), verifica-se que se consegue, simultaneamente, uma redução das emissões de CO<sub>2</sub> e um desempenho técnico similar.

Para efeitos de relatividade entre materiais, note-se que no caso das escórias de alto-forno, que também são muito utilizadas como substituto do cimento Portland, a sua pegada é muito superior em comparação com as cinzas volantes. Cada kg de escória produzida liberta um valor médio de 0,550 kg de CO<sub>2Eq</sub>. [36] Este valor ainda é menor do que valor médio do cimento Portland, é muito superior ao das cinzas volantes o que leva a concluir que, de um ponto de vista ambiental, as cinzas volantes são mais benéficas do que as escórias de alto-forno.

#### **4.2.2. Análise Económica**

Além do fator ambiental, outro fator importante para a utilização de cinzas volantes é a diminuição do custo de produção, diminuindo o preço das matérias que representam, normalmente, 70 a 80 % dos custos totais de uma argamassa-cola. Na Tabela 12 encontram-se os custos das matérias-primas utilizadas por tonelada. Como é possível observar nessa tabela, cada tonelada de cimento Portland, custa três vezes mais do que cada tonelada de cinzas volantes utilizadas, sendo estes valores significativos ao nível industrial.

Tabela 12 – Custo das matérias-primas

<b>Matéria-prima</b>	<b>Custo médio de mercado (€/ton)</b>
Cimento	90
Cinzas volantes	30
Areia	20
Éter de celulose	4000
Éter de amido	2000
Formiato de cálcio	800
Resina	2000

Tendo estes valores em conta, calculou-se o custo de cada uma das formulações, estando os valores apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Custo das formulações estudadas

<b>Formulação</b>	<b>Custo (€/ton)</b>	<b>Redução de custos (€/ton)</b>	<b>Redução de custos (%)</b>
<b>OPC 35 (A)</b>	112,42	10,50	9,34
<b>OPC 35 (B)</b>	101,92		
<b>OPC 27 (A)</b>	104,83	8,10	7,7
<b>OPC 27 (B)</b>	96,73		
<b>OPC 20 (A)</b>	97,94	6,00	6,13
<b>OPC 20 (B)</b>	91,94		

Ao fazer as comparações diretas entre versões é possível observar que quanto maior é a percentagem base de cimento maior é a diferença existente entre os custos. Essa diferença seria expectável uma vez que a matéria-prima mais barata é a areia que custa apenas 20 €/ton e as versões com menos cimento têm maior quantidade de areia.

Uma grande vantagem deste estudo é ver a viabilidade dos resultados anteriores, de modo a torná-los mais exequíveis. Ao comparar os valores entre as versões OPC 35 (B) e OPC 27 (A), o valor do custo da formulação é inferior, obtendo resultados de aderência

semelhantes entre elas, com exceção do caso em que ocorre a imersão. Isto permite diminuir em cerca de 3 € por tonelada sem prejudicar a qualidade do cimento-cola.

Ao comparar a versão OPC 35 (B) com a versão OPC 20 (A) elas diferem em cerca 3,98 € apresentando valores de aderência significativamente superiores.

### **4.3. Estudo com base em formulações de escórias de alto-forno**

Este estudo teve por base um trabalho feito anteriormente na Saint-Gobain Weber no âmbito de uma dissertação de mestrado que teve como alvo de estudo as escórias de alto-forno numa perspetiva de utilização em argamassas-cola com ligante principal baseado em escórias e uma percentagem de cimento Portland inferior a 1 % em massa.[37]

A razão deste estudo proveio de umas análises que foram realizadas às cinzas CTB na Saint-Gobain Research em Paris, no qual foi detetado, por calorimetria, que as cinzas CTB obtiveram valores superiores de reatividade em relação a uma escória de alto-forno. O traço calorimétrico correspondente encontra-se na Figura 19 onde as cinzas CTB encontram-se representadas a verde com a legenda “Cinza CTB” e a escória de alto-forno com o nome “Escória Ecocem”.

Nestes testes é utilizado um rácio de 20 % de cimento Portland para 80 % de cinzas volantes, sendo medido o calor libertado pelas reações de hidratação, uma vez que são exotérmicas. Como é possível observar, no caso das cinzas CTB, a energia libertada nas primeiras horas de reação é muito superior aos valores da escória de alto-forno, indicando uma probabilidade de que a reatividade das cinzas CTB é superior. Este facto pode levar a crer que uma argamassa-cola com base em escórias de alto-forno poderá obter resistências superiores se for efetuada uma substituição por cinzas volantes do tipo CTB. Esta substituição seria vantajosa, uma vez que o custo das cinzas volantes é menor que a de uma escória de alto-forno, e tal como já foi discutido anteriormente, o seu impacto ambiental também é inferior.



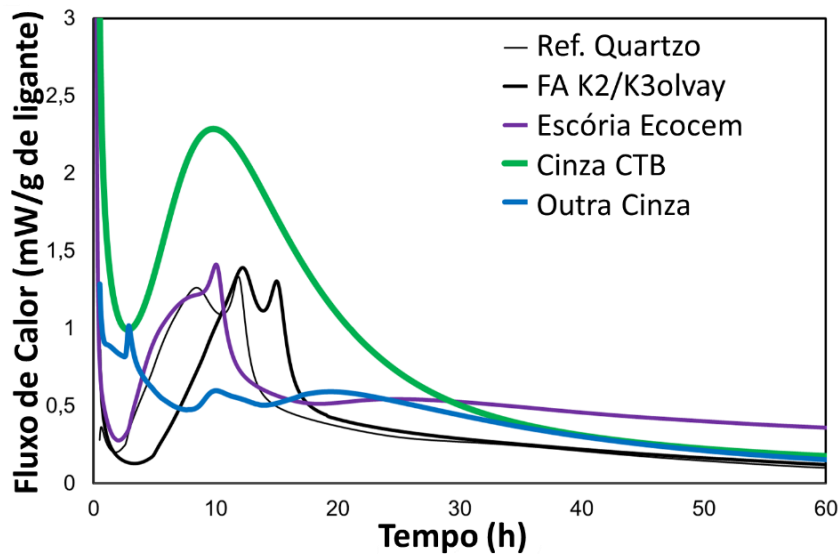


Figura 19 - Calorimetria realizada às cinzas CTB

Com estes resultados, foram desenvolvidas 4 versões, tendo por base uma formulação anteriormente utilizada.[37] As formulações encontram-se descritas na Tabela 14, sendo elas:

- Ecopadrão → Padrão
- EcoCTB\_00 → Substituição de metade da escória de alto-forno por cinzas CTB
- EcoCTB\_01 → Substituição de toda a escória de alto-forno por cinzas CTB
- EcoCTB\_02 → Substituição de toda a escória de alto-forno superfina por cinzas CTB.

Tabela 14 – Formulações utilizadas no estudo das argamassas com base em escória de alto-forno, em percentagem mássica

	<b>Ecopadrão</b>	<b>EcoCTB_00</b>	<b>EcoCTB_01</b>	<b>EcoCTB_02</b>	<b>Função</b>
Escória de alto-forno	30	15	0	30	ligante hidráulico
Escória superfina	3	3	3	0	ligante hidráulico
Cal	0,1	0,1	0,1	0,1	ligante/ativador
Cimento Portland	0,89	0,89	0,89	0,89	ligante hidráulico/ativador
Areia siliciosa	46,76	46,76	46,76	46,76	agregado
Carbonato de cálcio	9	9	9	9	agregado
Éter de celulose	0,25	0,25	0,25	0,25	adjuvante reológico
Resina	3,5	3,5	3,5	3,5	ligante orgânico
Sulfato de sódio	0,5	0,5	0,5	0,5	aditivo
Sulfato de cálcio	3	3	3	3	ligante/regulador de presa
Escória alumínio	3	3	3	3	ligante hidráulico
Cinzas CTB	0	15	30	3	ligante hidráulico

Tabela 15 - Água do amassado e tempos de presa das formulações das versões com base em escória de alto-forno

	<b>Ecopadrão</b>	<b>EcoCTB_00</b>	<b>EcoCTB_01</b>	<b>EcoCTB_02</b>
<b>Água do amassado (%)</b>	21,5	22,5	25,5	22
<b>Tempo de Presa a T=23 °C (horas)</b>	19	>24	>24	24
<b>Tempo de Presa a T=5 °C (horas)</b>	48	>72	>72	>72

Ao fazer a substituição das escórias de alto-forno por cinza observa-se um aumento dos tempos de presa e um aumento da quantidade de água do amassado, sendo este valor mais pronunciado quando a cura é feita a temperaturas mais baixas. Na versão EcoCTB\_01, onde a substituição é maior, foi onde ocorreu a maior diferença, sendo que a argamassa teve muito mais dificuldade em conseguir prender. Além disso, o sistema só teve a menor alteração de tempo de presa quando a substituição foi menor (EcoCTB\_02) o que pode levar a prever que os valores de aderência terão menores diferenças relativamente ao padrão.

Na Figura 20 encontram-se os valores das resistências à tração perpendicular para todas as formulações.

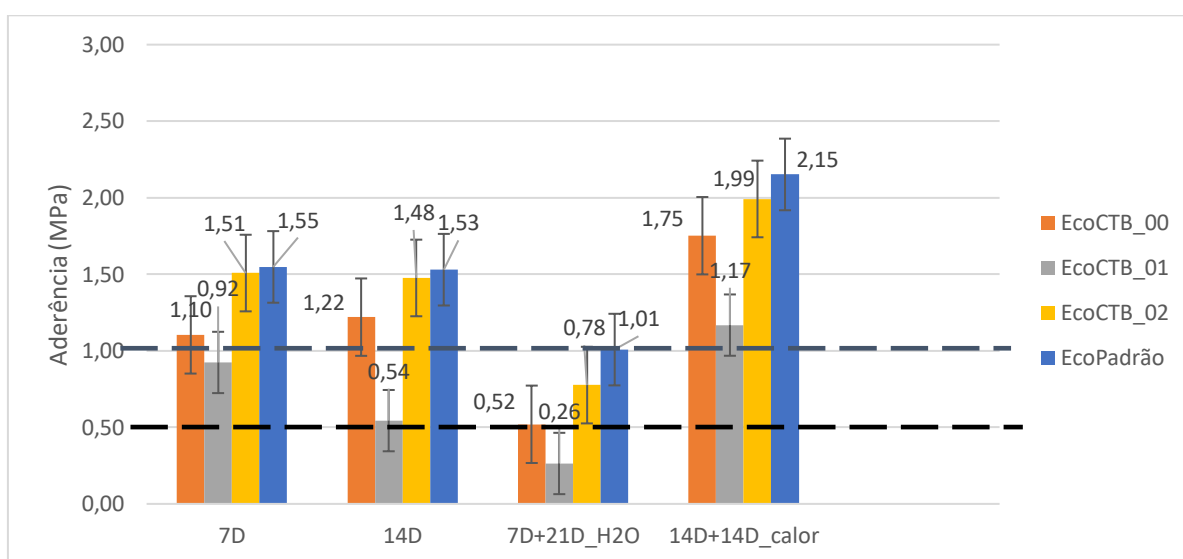


Figura 20 - Valores de aderência no estudo com escórias de alto-forno

Analisando os valores das aderências no global é possível perceber que a substituição da escória de alto-forno por cinzas CTB conduz a uma diminuição das aderências, o que é contrário ao teoricamente esperado.

A versão EcoCTB\_02 é a que mais se aproxima à versão padrão, sendo as suas diminuições dos valores de aderência muito inferiores às restantes versões. A condição de cura em imersão revela ainda decréscimos mais relevantes.

No caso das substituições da escória de alto-forno “normal”, EcoCTB\_00 e EcoCTB\_01, o decréscimo dos valores de aderência são muito mais significativas, devido à substituição efetuada ser muito superior. No caso da substituição total, EcoCTB\_01, no caso dos 14 dias, ocorre um decréscimo muito acentuado em comparação com o registado aos 7 dias de cura. Este decréscimo torna-se ainda mais evidente no caso da aderência à imersão,

7 dias + 21 dias em água, uma vez que desaparece quase toda a capacidade ligante da argamassa.

No geral, é possível concluir que estas substituições não funcionaram como seria esperado, face à elevada reatividade registada, em comparação com a escória de alto-forno, o que sugere que a metodologia interna inicial de avaliação do potencial reativo, baseado num ensaio calorimétrico, pode ser insuficiente para conclusões mais assertivas.

## 5. Conclusões

### 5.1. Conclusões Gerais

Neste trabalho o objetivo visou o estudo da substituição parcial de cimento Portland por cinzas de biomassa. Para tal, foi necessário ter em consideração as resistências mecânicas (aderências em particular), a emissão de CO<sub>2</sub> e o custo económico das matérias primas.

Analisando as duas cinzas utilizadas, CTB e CV, foi possível concluir que são de tipos de diferentes devido à sua composição elementar. Além disso, as cinzas CV apresentam maior quantidade de finos e menor densidade o que implica uma maior quantidade de água do amassado na fase da preparação da pasta.

Foi também estudado o efeito da incorporação das cinzas em diferentes formulações. Ao adicionar as cinzas registou-se um aumento dos tempos de presa, que está relacionado com o facto das formulações terem menor quantidade de cimento, uma vez que as reações de hidratação das cinzas são mais demoradas. Em relação às resistências à tração perpendicular, observou-se uma diminuição das resistências em função da percentagem de cinzas utilizada, sobretudo após imersão em água. No geral, obtiveram-se melhores resultados quando se utilizaram cinzas CTB comparativamente às formulações com cinzas CV, com exceção do caso de 7 dias + 21 dias em água. Estima-se que as cinzas CTB não estão a ter o efeito desejado em tal condição, uma vez que as aderências têm valores semelhantes a formulações com substituição por areia (versões D), sendo necessários estudos adicionais de modo a compreender as fases formadas e potenciar a sua reatividade para intervalos de tempo menores. Estes estudos não foram realizados devido ao confinamento imposto pelo Covid -19, não sendo possível compreender os resultados de um ponto de visto químico.

A nível ambiental, a incorporação de cinzas tem um impacto positivo, uma vez que a sua utilização reduz as emissões de dióxido de carbono equivalente.

A nível económico estimou-se uma redução dos custos associados às matérias-primas, uma vez que o custo da cinza é três vezes menor que o custo da mesma quantidade de cimento Portland.

Assim conclui-se que a versão OPC 35 (B) é a formulação mais promissora, uma vez que as resistências são semelhantes ou superiores às dos padrões com menor quantidade de cimento e registam menos emissões de CO<sub>2</sub> (0,163 kg CO<sub>2Eq</sub> / kg).

No caso das substituições da escória de alto-forno por cinzas volantes CTB em argamassas com baixos teores de cimento Portland, conclui-se que a sua substituição não é viável no caso estudado, uma vez que os valores foram superiores tanto no tempo de presa, como nas resistências, contrariando a expectativa criada pelo ensaio calorimétrico, sugerindo que esta metodologia interna deve ser avaliada e melhorada.

## **5.2. Trabalhos Futuros**

Considerando que os resultados de aderência após imersão são o fator mais crítico relativamente à introdução das cinzas como substituição do cimento Portland, sugere-se compreender o que faz inibir os efeitos da cinza CTB quando esta é colocada em água. Por exemplo, importa compreender se é mesmo uma questão de reatividade no tempo e respetivas fases formadas antes da exposição à água. Sugere-se iniciar o ensaio de imersão após 14 dias de cura em condições de temperatura de 22 °C (ao invés dos 7 dias indicados na norma) para esta avaliação. Também seria vantajoso analisar as amostras através da microscopia eletrónica de varrimento (SEM) para compreender a estrutura dos silicatos de cálcio hidratados formados antes e depois da imersão em água.

Propõe-se ainda testar formas de ativar a cinza, por exemplo, através de uma moagem mais rigorosa ou de algum tempo numa estufa/forno a temperatura controlada para ativação térmica.

## 6. Referências

- [1] “Weber Portugal | Weber Portugal.” <https://www.pt.weber/> (accessed Mar. 16, 2020).
- [2] “Centrais a carvão, refinarias e cimenteiras. As dez instalações com maiores emissões de CO<sub>2</sub>.” [https://www.rtp.pt/noticias/economia/centrais-a-carvao-refinarias-e-cimenteiras-as-dez-instalacoes-com-maiores-emissoes-de-co2\\_n1189329](https://www.rtp.pt/noticias/economia/centrais-a-carvao-refinarias-e-cimenteiras-as-dez-instalacoes-com-maiores-emissoes-de-co2_n1189329) (accessed Jun. 01, 2020).
- [3] M. C. Gonçalves and F. Margarido, Eds., *Materials for Construction and Civil Engineering*, 1st ed. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [4] “EMO | Mortar.” <http://www.euromortar.com/product-range/mortar> (accessed Mar. 19, 2020).
- [5] M. do Rosário Veiga and A. Santos Silva, “Mortars,” in *Long-term Performance and Durability of Masonry Structures*, Elsevier, 2019, pp. 169–208.
- [6] European Standard EN 12004-1, *Adhesives for ceramic tiles - Part 1: Requirements, assessment and verification of constancy of performance, classification and marking*. Comité Européen de Normalisation, 2017.
- [7] A. Ministro, V. M. Ferreira, H. Paiva, P. Sequeira, and L. Silva, “Avaliação De Uma Argamassa-Cola C2S Ao Nível Da Valorização De Resíduos E Reciclagem No Fim De Vida,” *II Simpósio Argamassas e Soluções Térmicas Revest.*, 2016.
- [8] S. B. Singh, P. Munjal, and N. Thammishetti, “Role of water/cement ratio on strength development of cement mortar,” *J. Build. Eng.*, vol. 4, pp. 94–100, Dec. 2015.
- [9] P. L. Gaspar, I. Flores-Colen, and J. de Brito, “Técnicas de diagnóstico e classificação de anomalias por perda de aderência em rebocos,” *2º Congr. Nac. Argamassas Construção*, 2007.
- [10] H.F.W.Taylor, “Cement Chemistry,” 2nd ed., London: Thomas Telford, 1997.
- [11] D. Marchon and R. J. Flatt, “Mechanisms of cement hydration,” in *Science and Technology of Concrete Admixtures*, Elsevier, 2016, pp. 129–145.
- [12] W. Kurdowski, *Cement and Concrete Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.
- [13] C. Costa, P. A. de Carvalho, J. C. Bordado, and A. Nunes, “Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento,” *Ciência Tecnol. dos Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 31–35, 2009.

- [14] “Costa anuncia fecho da central do Pego no fim de 2021 e da de Sines em 2023.” <https://www.dinheirovivo.pt/economia/costa-anuncia-fecho-da-central-do-pegno-no-fim-de-2021-e-da-de-sines-em-2023/> (accessed Jun. 01, 2020).
- [15] R. B. Silva, C. M. A. Fontes, P. R. L. Lima, O. da F. M. Gomes, L. G. L. M. Lima, R. C. de A. Moura, and R. D. T. Filho, “Cinzas de biomassa geradas na agroindústria do cacau: caracterização e uso em substituição ao cimento,” *Ambient. Construído*, vol. 15, no. 4, pp. 321–334, Dec. 2015.
- [16] S. Chandra and K. Bendapudi, “Contribution of Fly ash to the properties of Mortar and Concrete,” *Int. J. Earth Sci. Eng.*, vol. 04, no. October 2011, pp. 1017–1023, 2015.
- [17] D. X. Li, Y. M. Chen, and J. L. Shen, “Influence of temperature and alkalinity on activation and microstructure of fly ash,” *J. Chinese Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 6, pp. 523–528, 2000.
- [18] R. C. E. Modolo, T. Silva, L. Senff, L. A. C. Tarelho, J. A. Labrincha, V. M. Ferreira, and L. Silva, “Bottom ash from biomass combustion in BFB and its use in adhesive-mortars Materials,” vol. 129, pp. 192–202, 2015.
- [19] Z. Youcai, “Characterization and Recycling of Bottom Ash,” *Pollut. Control Resour. Recover. Munic. Solid Wastes Inciner.*, pp. 61–82, 2017.
- [20] A. Fernández-Jimenez, A. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M. M. Alonso, and M. Aranda, “Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity,” *Fuel*, vol. 85, no. 5–6, pp. 625–634, Mar. 2006.
- [21] A. Bhatt, S. Priyadarshini, A. Acharath Mohanakrishnan, A. Abri, M. Sattler, and S. Techapaphawit, “Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review,” *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 11, p. 263, 2019.
- [22] Ö. Andiç, K. Ramyar, and Ö. Korkut, “Effect of fly ash addition on the mechanical properties of tile adhesive,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 19, no. 7, pp. 564–569, 2005.
- [23] P. K. Hou, S. Kawashima, K. J. Wang, D. J. Corr, J. S. Qian, and S. P. Shah, “Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash-cement mortar,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 35, no. 1, pp. 12–22, 2013.
- [24] E. Sakai, S. Miyahara, S. Ohsawa, S.-H. Lee, and M. Daimon, “Hydration of fly ash cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1135–1140, Jun. 2005.
- [25] C. Shi and R. L. Day, “Acceleration of the Reactivity of Fly Ash by Chemical Activation,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 1, pp. 15–21, 1995.



- [26] European Standard EN 196-3, *Methods of testing cement - Part 3: Determination of setting time and soundness*. British Standard, 1995.
- [27] K. Janssens, L. Vincze, J. Rubio, F. Adams, and G. Bernasconi, “Microscopic x-ray fluorescence analysis. Invited lecture,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 9, no. 3, pp. 151–157, 1994.
- [28] R. P. Santos, E. S.; Gama, E. M.; França, R. da S.; Souza, A. S.; Matos, “Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na Determinação de Espécies Químicas,” *Enciclopédia Biofera*, vol. 9, no. 17, pp. 3413–3432, 2013.
- [29] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Vrouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., vol. 152. Cengage Learning, 2007.
- [30] The Navigator Company, “Produtos e tecnologias para o sector do Eucalyptus globulus (PROTEUS),” 2019. [Online]. Available: <https://inovacao.rederural.gov.pt/projetos/bioeconomia/31-projetos-bioeconomia/573-proteus-produtos-e-tecnologias-para-o-sector-do-eucalyptus-globulus>.
- [31] A. C. Lourenço, V. M. Ferreira, P. M. Sequeira, and L. M. Silva, “Study of the Addition of Different Fly Ash in Cement Mortar Tile Adhesive and Comparison with Other Byproducts” in Fourth International Conference Progress of Recycling in the Built Environment, Lisboa, outubro 2018
- [32] T. F. Stocker, D. QIN, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, and Y. Xia, *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
- [33] G. Wedderburn-Bisshop, A. Longmire, and L. Rickards, “Neglected Transformational Responses: Implications of Excluding Short Lived Emissions and Near Term Projections in Greenhouse Gas Accounting Gerard,” *Int. J. Clim. Chang. Impacts Responses*, 2015.
- [34] R. Maddalena, J. J. Roberts, and A. Hamilton, “Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements,” *J. Clean. Prod.*, vol. 186, pp. 933–942, 2018.
- [35] L. K. Turner and F. G. Collins, “Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 43, pp. 125–130, 2013.
- [36] K. Buttiens, J. Leroy, P. Negro, J. S. Thomas, K. Edwards, and Y. De Lassat, “The

Carbon Cost of Slag Production in the Blast Furnace: A Scientific Approach,” *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, no. 1, pp. 62–72, 2016.

- [37] C. Mota, “Aumento da reatividade de ligantes minerais obtidos pela adição de escórias de alto-forno em argamassas,” Tese de Mestrado Integrado em Engenharia Química, Universidade de Aveiro, 2018.

**ANEXO A – Estudos preliminares para diminuição do tempo de presa**

Foram testadas várias fórmulas de tentar melhor o tempo de presa das argamassas. Foi escolhida uma mesma formulação para os 3 casos, no qual foi feita uma substituição de 50 % de cimento Portland por cinzas de biomassa (cinzas CTB). No primeiro caso utilizou-se a cinza sem fazer nenhuma alteração. No segundo, procedeu-se a uma moagem manual com um almofariz e um pilão. No terceiro caso, peneirou-se a cinza CTB para que apenas fossem utilizadas as partículas com dimensão inferior a 160 µm. Os resultados encontram-se na Tabela A.1. Os tempos de presa deram semelhantes para os 3 casos.

Tabela A. 1 - Tempos de presa para diferentes tratamentos realizados às cinzas CTB

	<b>Cinza de biomassa sem tratamento</b>	<b>Cinza de biomassa moída manualmente</b>	<b>Cinza de biomassa utilizando partículas &lt; 160 µm</b>
<b>Tempo de Presa a T=23 °C (horas)</b>	24	24	24

**ANEXO B – Formulações utilizadas no estudo das variações de nível de cimento**

Tabela B. 2 – Formulações utilizadas para a variação dos níveis de cimento´

	<b>OPC 35 (A)</b>	<b>OPC 35 (B)</b>	<b>OPC 35 (C)</b>	<b>OPC 35 (D)</b>	<b>OPC 27 (A)</b>	<b>OPC 27 (B)</b>	<b>OPC 27 (C)</b>	<b>OPC 27 (D)</b>	<b>OPC 20 (A)</b>	<b>OPC 20 (B)</b>	<b>OPC 20 (C)</b>	<b>OPC 20 (D)</b>
<b>Cimento Portland</b>	35,0	17,5	17,5	17,5	27,0	13,5	13,5	13,5	20,0	10,0	10,0	10,0
<b>Areia silicosa</b>	61,62	61,62	61,62	79,12	69,67	69,67	69,67	83,17	76,72	76,72	76,72	86,72
<b>Éter de celulose</b>	0,35	0,35	0,35	0,35	0,30	0,30	0,30	0,30	0,25	0,25	0,25	0,25
<b>Éter de amido</b>	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
<b>Formiato de cálcio</b>	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
<b>Resina</b>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
<b>Cinza CTB</b>	-	17,5	-	-	-	13,5	-	-	-	10,0	-	-
<b>Cinza CV</b>	-	-	17,5	-	-	-	13,5	-	-	-	10,0	-

**ANEXO C – Resistências à Tração Perpendicular das Argamassas-cola**

Todos os valores das resistências à tração perpendicular encontram-se em MPa.

Para a designação da rotura obtida, foi tido em conta a descrição presente na Figura 6.

### OPC 35 (A)

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	1,82 2,00 1,88 1,84 1,72	1,85	0,09	0,04
Rotura	70 % CFA / 30 % AFT			
14 dias	1,64 1,52 1,68 1,64 1,72	1,64	0,07	0,03
Rotura	60 % CFA / 40 % AFT			
7 dias + 7 dias em água	1,14 1,22 0,80 0,98 0,78	0,98	0,18	0,08
Rotura	80 % CFA / 20 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	1,84 1,86 1,92 1,90 1,80	1,86	0,04	0,02
Rotura	95 % CFA / 5 % AFT			



## OPC 35 (B)

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	1,00 0,98 1,16 0,98 1,06	1,04	0,07	0,03
Rotura	70 % CFA / 30 % AFT			
14 dias	1,36 1,36 1,42 1,42 1,40	1,39	0,03	0,01
Rotura	CFA			
7 dias + 7 dias em água	0,60 0,54 0,42 0,58 0,42	0,51	0,08	0,03
Rotura	70 % CFA / 30 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	1,24 1,38 1,40 1,36 1,44	1,36	0,07	0,03
Rotura	95 % CFA / 5 % AFT			

## OPC 35 (C)

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	1,00 1,00 0,96 0,92 0,96	0,97	0,03	0,01
Rotura	70 % CFA / 30 % AFT			
14 dias	1,16 1,20 1,22 1,22 1,28	1,22	0,04	0,02
Rotura	70 % CFA / 30 % AFT			
7 dias +7 dias em água	0,62 0,74 0,58 0,54 0,68	0,63	0,07	0,03
Rotura	90 % CFA / 10 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	1,28 1,32 1,36 1,34	1,33	0,03	0,03
Rotura	90 % CFA / 10 % AFT			

No caso dos 14 dias + 14 dias ao calor só estão registados 4 ensaios em vez dos 5 uma vez que o valor era consideravelmente diferente, o que foi desprezado.

## OPC 35 (D)

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	0,86 0,72 0,64 0,66 0,70	0,72	0,08	0,03
Rotura	90 % CFA / 10 % AFT			
14 dias	0,94 0,82 0,86 0,84 0,90	0,87	0,04	0,02
Rotura	CFA			
7 dias +7 dias em água	0,52 0,48 0,52 0,54 0,50	0,51	0,02	0,01
Rotura	50 % CFA / 50 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	0,78 0,88 0,78 0,84 0,86	0,83	0,04	0,02
Rotura	CFA			

## OPC 27 (A)

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	1,12 1,08 1,06 1,20 1,04	1,10	0,06	0,03
Rotura	70 % CFA / 30 % AFT			
14 dias	1,24 1,22 1,20 1,26 1,12	1,21	0,05	0,02
Rotura	80 % CFA / 20 % AFT			
7 dias +7 dias em água	0,62 0,82 0,72 0,72 0,76	0,73	0,07	0,03
Rotura	80 % CFA / 20 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	1,28 1,38 1,40 1,36 1,44	1,37	0,05	0,02
Rotura	95 % CFA / 5 % AFT			

**OPC 27 (B)**

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	0,78 0,76 0,70 0,64 0,72	0,72	0,05	0,02
Rotura	80 % CFA / 20 % AFT			
14 dias	0,92 0,96 1,00 0,92 0,90	0,94	0,04	0,02
Rotura	CFA			
7 dias +7 dias em água	0,42 0,46 0,50 0,46 0,38	0,44	0,04	0,02
Rotura	80 % CFA / 20 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	1,22 1,24 1,24 1,20 1,10	1,20	0,05	0,02
Rotura	CFA			

## OPC 27 (C)

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	0,74 0,68 0,70 0,70 0,70	0,70	0,02	0,01
Rotura	70 % CFA / 30 % AFT			
14 dias	0,84 0,84 0,84 0,88 0,96	0,87	0,05	0,02
Rotura	70 % CFA / 30 % AFT			
7 dias +7 dias em água	0,62 0,60 0,56 0,56 0,44	0,56	0,06	0,03
Rotura	95 % CFA / 5 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	0,84 0,92 0,76 0,96 0,90	0,88	0,07	0,03
Rotura	95 % CFA / 5 % AFT			

**OPC 27 (D)**

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	0,66 0,6 0,58 0,62 0,62	0,62	0,03	0,01
Rotura	95 % CFA / 5 % AFT			
14 dias	0,84 0,82 0,7 0,7 0,68	0,75	0,07	0,03
Rotura	CFA			
7 dias +7 dias em água	0,46 0,4 0,48 0,44 0,4	0,44	0,03	0,01
Rotura	50 % CFA / 50 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	0,92 0,84 0,86 0,94 0,68	0,85	0,09	0,04
Rotura	CFA			

## OPC 20 (A)

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	0,74 0,76 0,86 0,82 0,96	0,83	0,08	0,04
Rotura	CFA			
14 dias	1,00 0,98 0,94 0,88 1,02	0,96	0,05	0,02
Rotura	90 % CFA / 10 % AFT			
7 dias +7 dias em água	0,62 0,56 0,56 0,68 0,58	0,60	0,05	0,02
Rotura	40 % CFA / 60 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	1,28 1,12 1,18 1,22 1,00	1,16	0,10	0,04
Rotura	95 % CFA / 5 % AFT			



**OPC 20 (B)**

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	0,56 0,74 0,76 0,74 0,72	0,70	0,07	0,03
Rotura	90 % CFA / 10 % AFT			
14 dias	0,92 0,84 0,90 0,94 0,96	0,91	0,04	0,02
Rotura	90 % CFA / 10 % AFT			
7 dias +7 dias em água	0,40 0,38 0,40 0,34 0,32	0,37	0,03	0,01
Rotura	60 % CFA / 40 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	1,12 1,38 1,26 1,14 1,26	1,20	0,09	0,04
Rotura	95 % CFA / 5 % AFT			

## OPC 20 (C)

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	0,56 0,64 0,62 0,60 0,54	0,59	0,04	0,02
Rotura	80 % CFA / 20 % AFT			
14 dias	0,84 0,74 0,7 0,66 0,78	0,74	0,06	0,03
Rotura	90 % CFA / 10 % AFT			
7 dias +7 dias em água	0,48 0,5 0,48 0,52 0,48	0,49	0,02	0,01
Rotura	85 % CFA / 15 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	1,02 0,96 0,96 1,00 0,86	0,96	0,06	0,02
Rotura	95 % CFA / 5 % AFT			

## OPC 20 (D)

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	0,60 0,60 0,64 0,56 0,62	0,60	0,03	0,01
Rotura	90 % CFA / 10 % AFT			
14 dias	0,70 0,70 0,72 0,64 0,68	0,69	0,03	0,01
Rotura	CFA			
7 dias +7 dias em água	0,36 0,40 0,40 0,36 0,36	0,38	0,02	0,01
Rotura	10 % CFA / 90 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	0,72 0,80 0,60 0,80 0,56	0,70	0,10	0,04
Rotura	CFA			

## Ecopadrão

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	1,90 1,84 1,16 1,20 1,64	1,55	0,31	0,14
Rotura	60 % CFA / 40 % AFT			
14 dias	1,60 1,20 1,52 1,80	1,53	0,22	0,11
Rotura	70 % CFA / 30 % AFT			
7 dias +7 dias em água	1,00 0,98 0,98 1,02 1,06	1,01	0,03	0,01
Rotura	10 % CFA / 90 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	1,84 2,72 2,20 2,12 1,88	2,15	0,32	0,14
Rotura	65 % CFA / 35 % AFT			

## EcoCTB\_00

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	1,04 1,20 1,04 0,88 1,36	1,10	0,16	0,07
Rotura	60 % CFA / 40 % AFT			
14 dias	1,22 1,38 1,20 1,06 1,24	1,22	0,10	0,05
Rotura	65 % CFA / 35 % AFT			
7 dias +7 dias em água	0,42 0,66 0,58 0,48 0,46	0,52	0,09	0,04
Rotura	10 % CFA / 90 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	1,64 1,92 1,92 1,76 1,52	1,75	0,16	0,07
Rotura	75 % CFA / 25 % AFT			

## EcoCTB\_01

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	1,02 1,02 0,56 1,00 1,02	0,92	0,18	0,08
Rotura	80 % CFA / 20 % AFT			
14 dias	0,60 0,84 0,40 0,42 0,46	0,54	0,16	0,07
Rotura	80 % CFA / 20 % AFT			
7 dias +7 dias em água	0,24 0,32 0,28 0,26 0,22	0,26	0,03	0,02
Rotura	AFT			
14 dias + 14 dias em calor	1,24 1,08 1,30 1,18 1,04	1,17	0,10	0,04
Rotura	90 % CFA / 10 % AFT			

## EcoCTB\_02

Tempo de cura	$\sigma$ (MPa)	Média	Desvio	Erro
7 dias	1,24 1,62 1,32 1,68 1,68	1,51	0,19	0,08
Rotura	70 % CFA / 30 % AFT			
14 dias	1,5 1,52 1,52 1,34 1,5	1,48	0,07	0,03
Rotura	50 % CFA / 50 % AFT			
7 dias +7 dias em água	0,62 0,54 0,96 0,78 0,98	0,78	0,18	0,08
Rotura	20 % CFA / 80 % AFT			
14 dias + 14 dias em calor	1,76 2,12 2,12 2,16 1,8	1,99	0,17	0,08
Rotura	60 % CFA / 40 % AFT			